

Казанский государственный технологический  
университет  
Кафедра технологии электрохимических производств

---

Андреев И. Н.

# Введение в коррозиологию

Казань  
2004

УДК 620.197  
ББК 34.66  
А64

Печатается по решению редакционно-издательского совета Казанского государственного технологического университета.

Рецензенты: доктор техн. наук, профессор Хабибуллин И.Г.,  
канд. хим. наук, ст. науч. сотр. Угрюмов О.В.

**Андреев И.Н.**  
А64 Введение в коррозиологию: Учебное пособие. - Казань: Изд-во Казанского государственного технологического ун-та, 2004. - 140 с.

Учебное пособие составлено в соответствии с программой дисциплины СД 02 «Коррозия и защита металлов». Содержит основные понятия коррозиологии, описание видов коррозии металлов, методов оценки скорости коррозионных процессов, важнейших противокоррозионных технологий, проведен коррозиологический экскурс в некоторые области техники.

Предназначено для студентов, обучающихся по специальности 250300 «Технология электрохимических производств». Может быть также полезно студентам инженерных специальностей, изучающих вопросы защиты металлов от коррозии.

Подготовлено на кафедре технологии электрохимических производств КГТУ.

© Андреев И. Н., 2004

Содержание:

<b>ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА КОРРОЗИИ МЕТАЛЛОВ.....</b>	<b>4</b>
ВИДЫ КОРРОЗИОННЫХ ПРОЦЕССОВ.....	8
ХИМИЧЕСКАЯ КОРРОЗИЯ.....	18
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ КОРРОЗИЯ .....	25
СПОСОБЫ ИЗМЕРЕНИЯ СКОРОСТИ КОРРОЗИИ МЕТАЛЛОВ.....	49
<b>ТЕХНОЛОГИИ ПРОТИВОКОРРОЗИОННОЙ ЗАЩИТЫ.....</b>	<b>51</b>
КОРРОЗИОЛОГИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА МЕТАЛЛОВ И ПРИНЦИПЫ СОЗДАНИЯ НОВЫХ КОРРОЗИОННО-СТОЙКИХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ .....	54
УМЕНЬШЕНИЕ АГРЕССИВНОСТИ КОРРОЗИОННОЙ СРЕДЫ .....	68
КАТОДНАЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ ЗАЩИТА.....	74
АНОДНАЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ ЗАЩИТА.....	79
НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ ЗАЩИТНЫЕ ПОКРЫТИЯ.....	84
МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ ЗАЩИТНЫЕ ПОКРЫТИЯ .....	88
Способы нанесения металлических покрытий.....	88
Гальванические покрытия.....	93
Коррозионное поведение гальванических покрытий.....	98
Методы оценки защитной способности гальванических покрытий .....	109
<b>КОРРОЗИОЛОГИЧЕСКИЙ ЭКСКУРС В НЕКОТОРЫЕ ОБЛАСТИ ТЕХНИКИ.....</b>	<b>120</b>
ЗАЩИТА ОТ КОРРОЗИИ В НЕФТЕГАЗОВОЙ ОТРАСЛИ .....	120
КОРРОЗИЯ БЛУЖДАЮЩИМИ ТОКАМИ И ЗАЩИТА ОТ НЕЕ .....	130
ТЕХНОЛОГИИ ЗАЩИТЫ ОТ КОРРОЗИИ В СИСТЕМАХ ВОДОСНАБЖЕНИЯ.....	134

*100-летию со дня рождения учителя  
- Геннадия Серафимовича Воздвиженского  
посвящается*

### **ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА КОРРОЗИИ МЕТАЛЛОВ**

В наши дни металлы в качестве конструкционных материалов играют ведущую роль во всех отраслях промышленности и сельского хозяйства. Различные свойства их – прочность и пластичность, высокая электропроводность, теплопроводность, металлический блеск, хорошая обрабатываемость и др. – обеспечивают им универсальное применение в качестве конструкционных материалов. Но металлы в той или иной степени химически активны и при контакте с природной внешней средой или с технологическими средами подвергаются разрушению. Такое самопроизвольное разрушение металлов под воздействием физико-химических факторов внешней среды называют коррозией («*corrodere*» – по-латыни – «разъедать»). Этот термин используют и для обозначения процессов разрушения и других конструкционных материалов, например бетона, пластмасс. Однако механизмы процессов коррозии материалов различаются и поэтому рассматриваются отдельно. В этой небольшой книге уделено внимание только коррозии металлов.

Общая масса металла, используемого одновременно в различных объектах техники, то есть металлический фонд, заключенный в разнообразных конструкциях, составляет несколько миллиардов тонн, и он непрерывно возрастает из года в год. В связи с ростом объема используемого металла растут и общие потери металла от коррозии, достигая таких масштабов, что становятся сравнимыми с затратами на развитие крупнейших отраслей промышленности. По имеющимся оценкам применительно к США общий ущерб от коррозии оценивался несколько лет назад приблизительно в 100 миллиардов долларов в год. Миллионы тонн металла «съедает» коррозия и в других странах. Подсчитано, что вследствие коррозионных разрушений ежегодно выходят из строя конструкции, в которых заключено столько

же металла, сколько дает 1/3 мощностей металлургической промышленности. До 2/3 металла, заключенного в выходящих из строя металлоконструкциях, возвращается в металлооборот путем переплавки, а 1/3, то есть около 10–15% общего объема ежегодно добываемого металла, распыляется и составляет невозвратимые потери. Поэтому считается, что «каждая 6-я домна металлургической промышленности работает на восполнение коррозионных потерь». Поскольку большая часть металлургических мощностей связана с возмещением коррозионных затрат, можно считать, что все защитные мероприятия, обеспечивающие снижение потерь металла от коррозии, могут косвенно способствовать увеличению металлического фонда страны. Поэтому академик Я. М. Колотыркин в свое время называл защиту от коррозии «невидимой металлургией».

В результате коррозионных разрушений выходит из строя большое количество металлических конструкций, народное хозяйство несет значительные убытки, связанные с ремонтом и заменой подчас дорогостоящего оборудования. Из-за коррозионных процессов большая часть прокорродировавшего металла безвозвратно распыляется по планете. Эти две разновидности расходов, вызванных коррозией, называют прямыми расходами.

Коррозионные процессы являются причиной не только прямых, но и косвенных расходов, которые могут значительно превышать уровень прямых. Это убытки из-за простоев технологических линий и снижения производительности оборудования при остановках отдельных агрегатов вследствие коррозии, убытки от снижения сортности производимой продукции, например, в пищевой или химической промышленности, при загрязнении ее продуктами коррозии технологического оборудования. Особую статью в этой группе расходов составляют потери в народном хозяйстве, возникающие при разливе на больших пространствах техногенных сред при коррозионных авариях оборудования, что является одной из причин постепенного загрязнения атмосферы и водоемов.

Одним из важных источников загрязнения окружающей среды является коррозионное разрушение трубопроводов, транспортирующих различные коррозионно-активные вещества, например газы, нефть, или продукты их химической переработки. Протяженность трубопроводов, используемых для транспортных целей, непрерывно возрастает, что

связано с бесспорным их преимуществом перед всеми существующими способами транспортировки нефтепродуктов. В то же время увеличение протяженности трубопроводов приводит к повышению возможности их разрушения в результате коррозии, а значит, и к возрастанию загрязнения окружающей среды вследствие разлива транспортируемых веществ. Коррозия трубопроводов, по которым транспортируются газы или нефтепродукты бывает причиной крупных катастроф<sup>1</sup> и порождает чрезвычайные ситуации.

Особенно остро стоят проблемы коррозии и защиты металлов от нее в различных отраслях добывающей и химической промышленности. В связи с этим защита от коррозии в этих отраслях имеет особенно актуальное значение, так как потери от нее оказываются весьма значительными.

По усредненным оценкам, прямые потери от коррозии составляют в среднем около 4-5% национального дохода промышленно развитых стран. Косвенные потери учесть довольно трудно<sup>2</sup>. Однако, во многих случаях обращалось внимание на то, что стоимость продукта, недополученного или испорченного вследствие коррозии, или ущерб, нанесенный утечкой ценных веществ или загрязнениями окружающего пространства, могут, по некоторым зарубежным данным, в 4 раза превышать затраты на ремонт и восстановление оборудования, разрушающегося при коррозии. Это позволило подсчитать, что коррозия отнимает у промышленно развитых стран мира в среднем около десятой доли их национального дохода. Для таких крупных стран, как Россия и США, десятая часть национального дохода составляет очень крупные суммы и в пределах этих сумм даже частичная экономия может представлять большую ценность.

Коррозионные процессы часто являются поводом для споров и судебных разбирательств между поставщиками продукции или услуг и их потребителями в связи с обнаружением коррозионных поражений и

---

<sup>1</sup> К сожалению, таких много в истории технических катастроф. Так, в 1989 г. в Башкирии вследствие взрыва нефтепровода сгорели два пассажирских поезда. Эта трагедия, произошедшая из-за разрыва трубы в пустынной тундре, имела бы ранг не выше крупной технической аварии. (Защита металлов. 2003, №2, с.200).

<sup>2</sup> Для этих целей разрабатывают информационно-статистические модели финансового ущерба при авариях, например, применительно к магистральным газопроводам (Газовая промышленность, 2000, №1, с.35).

их следствий, проявляющихся в условиях эксплуатации. При разрешении таких споров большое значение имеет правильная экспертная коррозиологическая оценка коррозионного прецедента и выявление в нем определяющего фактора, так как причинами обнаруженного дефекта могут быть как недостатки проекта или ошибки в изготовлении (вина поставщика), так и нарушения технологического регламента (вина потребителя).

Юридические последствия коррозионных прецедентов возможны и в других случаях. Связано это с тем, что многие технические объекты представляют потенциальную опасность<sup>3</sup>, что делает необходимым контроль их состояния на всех стадиях жизненного цикла<sup>4</sup> объекта – от строительства до ликвидации в соответствии с Российскими нормативно-правовыми документами<sup>5</sup>. Прогнозирование коррозии металлов<sup>6</sup> в таких объектах особенно важно при оценке остаточного ресурса стареющей аппаратуры химических и нефтехимических производств<sup>7</sup>. Для удобства управления безопасностью и унификации информации о техническом состоянии металлоконструкций используют понятие *предельных состояний*<sup>8</sup>. С

---

<sup>3</sup> Маршал В. Основные опасности химических производств. М.: Мир. 1989. 672с.

<sup>4</sup> Антикайн П.А. и др. Эксплуатационная надежность объектов котлонадзора: справочное издание. М.: Metallurgy. 1985; Дополнительные требования по контролю за состоянием металла технологического оборудования и трубопроводов при эксплуатации предприятий добывающих, перерабатывающих, и транспортирующих природный газ и газовый конденсат, содержащий сероводород. ДТС-1-92. Утверждены концерном «ГАЗПРОМ» 03.06.92.

<sup>5</sup> В частности, Федерального закона «О промышленной безопасности опасных производственных объектов» от 21.07.97 №116-ФЗ, Постановления Правительства РФ «О федеральном органе исполнительной власти, специально уполномоченном в области промышленной безопасности», в соответствии с которым на Госгортехнадзор России возложено осуществление соответствующего нормативного регулирования (Газовая промышленность, 2004, №4, с.73); Газовая промышленность, 2003, № 5, с.66.

<sup>6</sup> Герасимов В.В. Прогнозирование коррозии металлов. М.: Metallurgy. 1989.-152 с.

<sup>7</sup> Методика диагностирования технического состояния сосудов и аппаратов, отслуживших установленные сроки службы на предприятиях Минтопэнерго. М.: ЦЕНТРИХИММАШ, 1992. 101 с.; Методика оценки ресурса остаточной работоспособности технологического оборудования нефтеперерабатывающих, нефтехимических и химических производств. Волгоград: ВНИКТИнефтехимоборудование. 1991; Газовая промышленность, 2003, №3, с.50.

<sup>8</sup> Газовая промышленность, 2004, №3, с.40.

коррозиологической точки зрения - это общее или местное коррозионное повреждение основного металла или сварных швов. Зависимость явления от многочисленных неучитываемых факторов делает необходимым вместо детерминированной трактовки процесса привлекать средства стохастической динамики для прогнозирования показателей надежности и безопасности техники<sup>9</sup>.

Прежде чем вести разговор о том, какие технологии могут быть использованы для сокращения расходов, вызванных коррозией – этим многоликим злом, имеющим множество проявлений, познакомимся с некоторыми видами коррозионных процессов.

### **ВИДЫ КОРРОЗИОННЫХ ПРОЦЕССОВ**

Коррозионные процессы протекают на границе *металл–внешняя среда*<sup>10</sup>. При этом внешняя среда называется коррозионной. Обычно при рассмотрении любого процесса коррозии возникают два вопроса, почему происходит коррозионный процесс и как он протекает. Иными словами это означает, что должны быть получены термодинамическая и кинетическая характеристики рассматриваемой системы. Установлено, что возможность коррозии и изменения ее скорости определяются совокупностью внутренних и внешних факторов. Внутренние факторы связаны с природой (составом) и состоянием металла, в частности, с его термической и механической обработкой. В зависимости от термообработки металлический сплав может приобретать ту или иную структуру, иметь тот или иной фазовый состав, различную концентрацию компонентов сплава в разных точках зерен – кристаллитов. В результате термических воздействий на поверхности металла могут формироваться слои, находящиеся под действием

---

<sup>9</sup> Защита металлов, 2003, №2, с.200.

<sup>10</sup> Акимов Г.В. Основы учения о коррозии и защите металлов. М.: Металлургиздат, 1946, 463 с.; Балезин С. А. От чего и как разрушаются металлы. М., 1971; Колотыркин Я.М. Металл и коррозия. М.: «Металлургия», 1985; Скорчеллетти В.В. Теоретические основы коррозии металлов. Л.: «Химия», 1973; Жук Н. П. Курс теории коррозии и защиты металлов. М., «Металлургия», 1976; Томашов Н. Д., Чернова Г. П. Коррозия и коррозионно-стойкие сплавы. М., «Металлургия», 1973. В этих изданиях можно найти и подробные списки литературы по специальным вопросам коррозии и защиты металлов, которые могут заинтересовать читателя.



внутренних напряжений (сжатие, растяжение). Поверхность металла может быть обработана разными способами: резцом, фрезой, шлифовальными кругами и т.д. Способ обработки поверхности металла формирует его шероховатость, влияющую на удержание влаги на поверхности металла, то есть и на условия его коррозии.

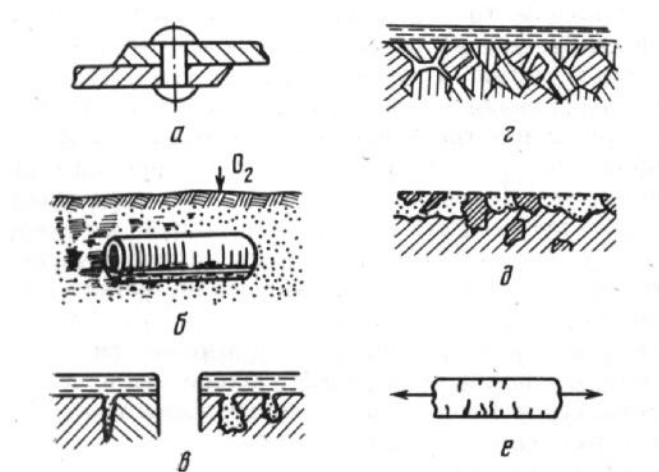


Рис.1. Схема<sup>11</sup>. Некоторые типы гетерогенности поверхности корродирующего металла: а-контакт разнородных металлов, б-дифференциальная аэрация, в-образование щелей и питтингов, г-межкристаллитная коррозия, д-структурно-избирательное разрушение, е-коррозионное растрескивание или коррозионная усталость при приложении нагрузки.

Внешние факторы коррозии определяют состав и состояние коррозионной среды, ее температуру, скорость перемещения относительно поверхности металла и другие факторы, могущие значительно изменить скорость процесса, его характер, локализацию и даже механизм.

Определенные сочетания внешних и внутренних факторов приводят к возникновению характерных признаков коррозионных

<sup>11</sup> По Томашову Н.Д. (Защита металлов, 1986, №6, с.865).

процессов, на основании которых классифицируют все многообразие коррозионных разрушений. Такое деление облегчает разработку средств борьбы с коррозией.

В качестве классификационных признаков коррозии используют механизм коррозионного процесса, геометрические характеристики коррозионных разрушений, условия взаимодействия металла с коррозионной средой, характер дополнительных воздействий на корродирующий металл в процессе его взаимодействия с внешней средой и другие.

В зависимости от механизма процесса различают *химическую, электрохимическую, биохимическую* и некоторые другие виды коррозии<sup>12</sup>. В процессе химической и электрохимической коррозии принимают участие электроны. В обоих этих процессах происходит окисление металлов.

Биохимическая коррозия называется так потому, что в коррозионном процессе непосредственное участие принимают живые организмы, например бактерии, обитающие в почве, морской воде и т.д., или продукты их жизнедеятельности<sup>13</sup>.

Различают коррозию<sup>14</sup> *общую и местную (локальную); поверхностную и подповерхностную*. Общей называется коррозия, проникающая приблизительно на одинаковую глубину по всей поверхности. Сюда относят компонентно- и структурно-избирательные виды коррозии. Если из сплава в процессе коррозионного взаимодействия избирательно удаляется один компонент, – такой вид коррозии называют *компонентно-избирательным*<sup>15</sup>. Широко известным примером является обесцинкивание латуни (сплав меди с цинком), когда в процессе коррозии из сплава избирательно вытравливается цинк и поверхностный слой сплава «обогащается» медью. Структурно-избирательная коррозия – вид коррозионного взаимодействия сплава с

---

<sup>12</sup> Среди многих, не охваченных этими тремя видами коррозии, есть и разрушения металла, происходящие в результате взаимодействия твердых металлов с жидкими (см. Никитин В.И. Физико-химические явления при воздействии жидких металлов на твердые. М.: Атомиздат, 1967, 442 с.; Защита металлов, 1984, №4, с.634).

<sup>13</sup> Защита металлов, 1985, №6, с.962.

<sup>14</sup> Структура и коррозия металлов и сплавов: Атлас. Справ. Изд. / Сокол И.Я. и др. М.: Металлургия. 1989. 400 с.

<sup>15</sup> Соросовский образовательный журнал, 2000, №4, с.57.

внешней средой, в результате которого в поверхностных слоях металла происходит более интенсивное разрушение одной из структурных составляющих сплава<sup>16</sup>. На рис.1 приведены примеры некоторых случаев локализации коррозионных процессов на поверхности металла.

Локальные виды коррозии могут иметь следующие разновидности: *коррозия пятнами* – когда глубина коррозионных разрушений меньше, чем размер разрушения вдоль поверхности металлического предмета; *коррозия язвами* – размеры коррозионных разрушений, направленные вглубь металла, больше, чем размеры разрушений вдоль поверхности; *коррозия точечная*<sup>17</sup> (*питтинговая*) близка к коррозии язвами, но глубина разрушений значительно превышает размеры разрушений вдоль поверхности (рис.2); *коррозия межкристаллитная* – разрушение распространяется вдоль границ зерен сплава (рис.3); *коррозия транскристаллитная*<sup>18</sup> – разрушение распространяется через тело зерна сплава (рис. 4-6). У некоторых металлов и сплавов при коррозии в специфических условиях проявились только присущие им виды коррозии. Например, алюминиевые сплавы в средах, содержащих галоидные ионы, и особенно в морской атмосфере, оказались подвержены *растравливающей коррозии*, которая опасна тем, что развивается без заметного торможения и за относительно короткое время приводит к полному разрушению металла<sup>19</sup>.

Классифицируя коррозионные процессы на основе сопоставления условий их протекания, обычно выделяют:

---

<sup>16</sup> Металлографическое исследование шлифа выявляет структуру именно благодаря неодинаковости поведения кристаллитов различного состава или ориентации при взаимодействии с одним и тем же травителем.

<sup>17</sup> Томашов Н.Д., Чернова Г.П. Коррозия и коррозионно-стойкие сплавы. М.: Металлургия, 1973.

<sup>18</sup> Ажогин Ф.Ф. Коррозионное растрескивание и защита высокопрочных сталей. М.: Металлургия, 1974; Герасимов В.В., Герасимова В.В. Коррозионное растрескивание аустенитных нержавеющих сталей, М.: Металлургия, 1976, 173с.; Погодин В.П. и др. Межкристаллитная коррозия и коррозионное растрескивание нержавеющих сталей в водных средах. М.: Атомиздат, 1970, 422 с.; Стеклов О.И. Прочность сварных конструкций в агрессивных средах. М: Машиностроение. 1976. 200с.; Стеклов О.И. Стойкость материалов и конструкций к коррозии под напряжением. М.: Машиностроение. 1990. 384с.

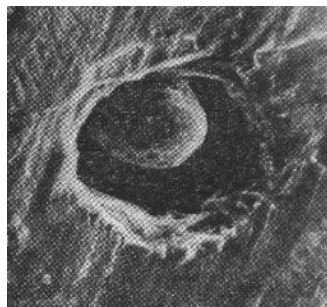
<sup>19</sup> Защита металлов, 1980, № 4, с.422; 2000, № 2, с.195; 2000, № 4, с.438.

– газовую коррозию – самопроизвольное разрушение металла, находящегося в соприкосновении с газами при такой температуре, когда конденсация влаги на поверхности металла исключается;

– коррозию в жидкостях электропроводящих (морской, речной воде, в кислотах, щелочах, нейтральных растворах солей и рассолах) и неэлектропроводящих (органические жидкости);

– атмосферную коррозию, которая является промежуточным видом двух предыдущих коррозионных процессов. В этом случае непосредственно на поверхности металла находится пленка адсорбированной или конденсированной жидкости, которая соприкасается с внешней стороны с влажным газом, содержащим кислород или другие коррозионные агенты;

– коррозию металла при неполном погружении в жидкость; при этом выделяют несколько зон на поверхности металла, отличающихся характером взаимодействия металла с внешней средой. Первая зона соответствует коррозии в жидкости, вторая – атмосферной коррозии, а третья, особая зона обычно усиленной коррозии, называется коррозией по ватерлинии;

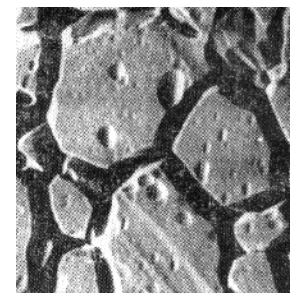


*Рис.2. Питтинг у неметаллического включения на поверхности нержавеющей стали X17H14C2 в 2 н.  $H_2SO_4$  при потенциале  $-0,15$  В в течение 30 мин<sup>20</sup>*

---

<sup>20</sup> Защита металлов, 1980, № 6, с.660.

– почвенную коррозию со своим характерным механизмом электрохимической коррозии металла при контакте его с влажной почвой.



*Рис. 3. Состояние поверхности стали X20H20 после потенциостатического травления в 1 н.  $H_2SO_4$  при 40 °C<sup>21</sup>*

Множество своеобразных коррозионных процессов возникает при сочетании физико-химического воздействия на металл коррозионной среды и различных дополнительных воздействий – механических, электрических, радиационных и других. Так, совместное действие на металл коррозионной среды и механических нагрузок вызывает коррозию под напряжением<sup>22</sup>. В этом случае разрушение металла происходит в виде трещин. Такой коррозионный процесс называют еще и коррозионным растрескиванием под напряжением<sup>23</sup>. Примеры такого разрушения сталей приведены на рис. 4 и рис. 5.

---

<sup>21</sup> Защита металлов, 1979, № 2, с.147.

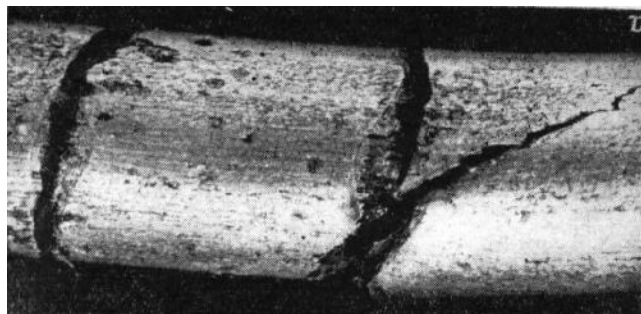
<sup>22</sup> Романив О.Н. и др. Механика коррозионного разрушения конструкционных сплавов. М.: Металлургия. 1986.

<sup>23</sup> Часто используется аббревиатура КРН (см. например, Газовая промышленность, 2003, № 11, с.67; 2003, № 11, с.73) или СК - *стресс-коррозия* (см. например, Газовая промышленность, 2003, № 9, с.52)



*Рис. 4. Коррозионное растрескивание стали 12X18H10T в среде  $C_3Cl_6$  с фазовой влагой (x120)<sup>24</sup>*

Эффект совместного действия коррозионной среды и механической нагрузки на металл превосходит эффекты, производимые каждым процессом (химическим и механическим) в отдельности.



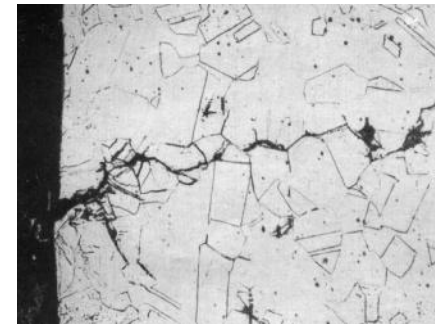
*Рис. 5. Разрушение вследствие коррозионного растрескивания образца холоднотянутой высокопрочной стали С60 в среде инсектицида. Диаметр проволоочного образца 5 мм.<sup>25</sup>*

<sup>24</sup> Защита металлов, 1978, №3, с.296.

<sup>25</sup> Защита металлов, 1975, №5, с.650.

Механические напряжения, способствующие образованию коррозионных трещин, могут возникать по разным причинам: при растяжении или сжатии деталей внешними (приложенными извне) нагрузками, вследствие проявления их внутренних напряжений, возникающих под действием термической обработки металла или в процессе электроосаждения в гальванических покрытиях как следствие процесса электрокристаллизации металла.

Важно отметить, что коррозионное растрескивание может иметь межкристаллитный или транскристаллитный характер, что можно обнаружить при травлении металлографического шлифа (см. рис. 6).



*Рис. 6. Межкристаллитные трещины на образце хромо-марганцевой нержавеющей стали при коррозионных испытаниях в течение 200 ч при постоянной нагрузке (x200)<sup>26</sup>*

При приложении внешних знакопеременных нагрузок возникает своеобразный вид коррозионного процесса, вызывающий растрескивание металла; он именуется *коррозионной усталостью*.

Внешний ток также может воздействовать на корродирующий металл. Для многих металлов коррозионный процесс усиливается при протекании тока анодного направления через границу соприкосновения металла с коррозионной средой. Протекание катодного тока в некоторых случаях приводит к уменьшению скорости разрушения этих

---

<sup>26</sup> Защита металлов, 1976, №5, с.499.

металлов. Однако есть металлы, для которых протекание и катодного тока сопровождается увеличением скорости разрушения. Эти металлы подвержены «катодной коррозии».

Существует группа металлов и условий, при которых протекание через границу анодного тока приводит к уменьшению скорости растворения металла. Это уменьшение происходит при превышении некоторого критического значения плотности тока, вследствие чего металл переходит в *пассивное состояние*. С этим замечательным свойством металлов связаны многие методы защиты от коррозии. Это явление используют и при создании *коррозионно-стойких сплавов*.

Внешние токи могут возникнуть по разным причинам. Чаще всего через границу соприкосновения металла с коррозионной средой протекают «*блуждающие токи*» и тогда такой вид коррозии называют коррозией под действием блуждающих токов. Источниками их являются электрифицированные дороги (трамвайные линии), различные электрические установки, линии электропередач.

Разновидностью *электрокоррозии* является контактная коррозия, когда коррозионный ток генерируется вследствие контакта двух разнородных металлов, находящихся одновременно в соприкосновении с коррозионной средой.

Коррозионный процесс, осложненный трением поверхностей корродирующих металлов, обычно усиливается. Этот вид коррозии носит название «*фреттинг-коррозия*». Одной из причин усиления коррозионного процесса при трении является удаление с поверхности металла продуктов взаимодействия его с коррозионной средой, которые могут проявлять в стационарных условиях защитное действие.

Кавитация (процесс образования и исчезновения пузырьков, происходящий в результате быстрого движения жидкости у поверхности) тоже ускоряет коррозионные процессы, которые при этом называются *кавитационной* коррозией. Она возникает вследствие воздействия ультразвука или в результате быстрого движения жидкости у поверхности металла, например, у поверхности гребных винтов, лопастей мешалок, насосов и др. При перераспределении скоростей электрохимических реакций по поверхности возникает *щелевая* коррозия. Щели образуются в результате механической обработки поверхности, неплотного соединения металлических деталей (неполная



проварка сварочного шва) или возникают под прокладочными материалами в уплотнениях узлов (болтовые соединения).

Среди перечисленных видов коррозии иногда выделяют так называемые «старые» и «новые». Такое деление связано с тем, что по мере развития техники изменялись не только масштабы коррозионных разрушений, зависящие от количества металла, находящегося в эксплуатации, но вместе с изменением условий его службы происходило «перераспределение ролей» между разнообразными видами коррозии.

К наиболее «старым» видам коррозии относится общая коррозия, характеризующаяся относительно равномерным проникновением коррозионного разрушения вглубь металла. Для этого вида коррозии характерно относительно небольшое изменение прочности конструкции при довольно больших коррозионных потерях металла. По мере развития техники изделия из металлов стали подвергаться все большим механическим, тепловым и другим нагрузкам, усиливающим коррозионные процессы. Для таких условий разрабатывались все более стойкие материалы. Однако сочетание новых внутренних и внешних факторов коррозии породило и новые разновидности коррозионных процессов, новые виды «болезней» металлов. Обычная ржавчина («старая болезнь») перестает быть основной опасностью. На самом деле в последние десятилетия вследствие расширения ассортимента конструкционных сплавов и изменения условий эксплуатации металлических материалов у них появилось много новых «болезней», значительно более коварных. К ним относятся коррозионное растрескивание, питтинговая, щелевая, межкристаллитная<sup>27</sup>, ножевая коррозия и некоторые другие виды. Эти новые «болезни» металлов проявляются во многих условиях, но особенно ярко они дают о себе знать при эксплуатации химического оборудования. Нержавеющие и высокопрочные стали и сплавы, широко применяемые в тепловой и атомной энергетике, химической и других отраслях промышленности, оказались подверженными коррозионному растрескиванию. При этом коррозионные потери металла ничтожно малы, а детали машин, иногда целые конструкции, выходят из строя полностью. Вместе с тем трудно не согласиться с автором следующего

---

<sup>27</sup> Чигал В. Межкристаллитная коррозия сталей и сплавов. Л.: Химия, 1969.

высказывания. «Все чаще мы говорим или слышим, что в ходе научно-технической революции «обычное» ржавление отступило на задний план перед «новыми» видами коррозии. Объективно («обычное») ржавление – едва ли не самый сложный, многовариантный и многоступенчатый из коррозионных процессов, и в деталях мы представляем его себе не лучше, чем «новейшее» коррозионное растрескивание»<sup>28</sup>.

После краткого обзора видов коррозионных поражений металлов полезно познакомиться с некоторыми понятиями о механизме взаимодействия металла со средой в разных ситуациях, обратив внимание на различия при протекании химических и электрохимических коррозионных процессов.

### ***ХИМИЧЕСКАЯ КОРРОЗИЯ***

Представим себе металл в процессе производства металлического проката на металлургическом заводе: по клетям прокатного стана движется раскаленная масса. Во все стороны от нее разлетаются огненные брызги. Это с поверхности металла скалываются частички окалины – продукта химической коррозии, возникающего в результате взаимодействия металла с кислородом воздуха. Такой процесс самопроизвольного разрушения металла из-за непосредственного взаимодействия частиц окислителя и окисляемого металла, называется химической коррозией.

По характеру разрушений различают общий и локальный виды химической коррозии. При этом химическая коррозия может протекать как компонентно-избирательная или структурно-избирательная, а локальная коррозия может быть межкристаллитной или носить язвенный характер (например, такой может оказываться *ванадиевая* коррозия).

По природе коррозионной среды различают коррозию в кислородсодержащих или серосодержащих газах, водородную, ванадиевую, *галогенидную* коррозию, коррозию в расплавах серы<sup>29</sup> и других неметаллах и т.д. Эти виды коррозии проявляются в том случае, если коррозионная среда не является электропроводной. Такие условия

---

<sup>28</sup> Новаковский В.М. Защита металлов, 1981, №2, с.242.

<sup>29</sup> Защита металлов, 1980, №4, с.478.

возникают, когда металл соприкасается с газами при высоких температурах, когда исключается конденсация влаги на поверхности металла. Поэтому при подборе материалов, пригодных для эксплуатации в условиях газовой коррозии, приходится сочетать их устойчивость к окислению (*жаростойкость*) с высокой прочностью при повышенных температурах (*жаропрочность*).

Одним из наиболее распространенных видов газовой коррозии металлов является коррозия в кислородсодержащих газах.

Чаще всего она встречается при эксплуатации различных топочных устройств паровых котлов<sup>30</sup>, двигателей внутреннего сгорания, когда при сгорании топлива в воздухе или кислороде образуется газовая смесь, содержащая кислород.

Такой вид коррозии металлов наблюдается также при обработке металлических заготовок в кузнечных и термических цехах, так как детали при термической обработке (закалке, отжиге), при ковке, штамповке, прокатке, волочении и других операциях горячей обработки металлов нагревают до высоких температур, а затем они могут контактировать с воздухом и окисляться.

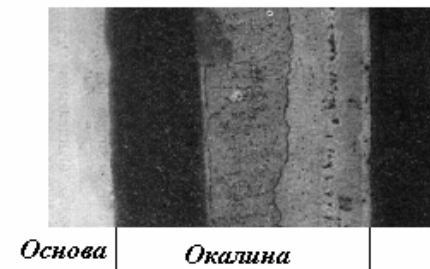


Рис. 7. Слоистое строение окалины, образующейся на железе при его окислении на воздухе при повышенной температуре.

При коррозии металлов в таких условиях образуется окалина. На железе, стали, чугунах окалина имеет сложное строение: часто она

---

<sup>30</sup> Акользин П.А. Предупреждение коррозии металла паровых котлов. М. Энергия, 1975, 259 с.

состоит из трех слоев (рис.7) с разной концентрацией кислорода и степенью окисления железа (рис. 8).

Слоистость окалины наблюдается вследствие убывания концентрации кислорода в пленке окалины по мере приближения к металлу, так как каждый из слоев представляет барьер на пути диффузии кислорода к металлу. При окислении сплавов состав окалины может быть переменным<sup>31</sup>, по толщине слоя окалины соотношение компонентов сплава может изменяться по сложному закону (рис. 9). Переменными по составу оказываются и слои окалины и при сульфидной коррозии в расплаве серы, например при коррозии ковара (сплав  $Fe+Co+Ni$ )<sup>32</sup>.

При кислородной коррозии стали происходит ее обезуглероживание. Углерод в стали находится в виде цементита  $Fe_3C$ , возникновение которого в процессе термообработки обеспечивает ее высокую прочность. Под действием кислорода цементит окисляется, и сталь теряет в поверхностных слоях свои прочностные свойства. В чугуне углерод содержится не только в виде цементита, но и в форме пластинчатого графита, который располагается по границам зерен металла, где и происходит наиболее интенсивная диффузия кислорода. Окислению подвергаются участки металла, расположенные на границе зерен. Поскольку продукты окисления имеют больший объем, чем металл, из которого они образовались, то происходит увеличение объема металла при коррозии (так называемый «рост чугуна»).

Кислородсодержащие газы вызывают снижение поверхностной прочности металлов, вследствие чего они оказываются подверженными более интенсивному износу. Причиной этого явления также оказывается удаление цементита из поверхностных слоев металла. Износ топочного оборудования при высоких температурах происходит благодаря его контакту с газом, омывающим трубы при большой скорости. Вместе с газом перемещаются и твердые частицы топлива и шлака, имеющие абразивные свойства. Кроме того, в топочных газах обычно содержится окись углерода, которая при температурах 250–400°C способна реагировать с металлами, образуя летучие продукты

---

<sup>31</sup> Защита металлов, 1975, т.11, с.211.

<sup>32</sup> Защита металлов, 1980, №4, с.478.

(карбонилы), уносящиеся вместе с топочными газами. Этот вид коррозии называется *карбонильной* коррозией металла.

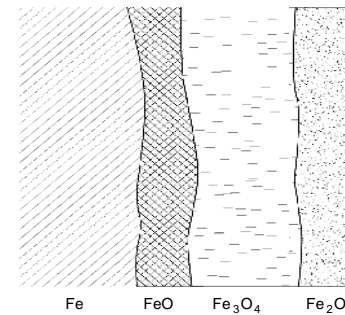


Рис. 8. Схема слоистого строения окалины, образующейся на железе при его окислении на воздухе при повышенной температуре.

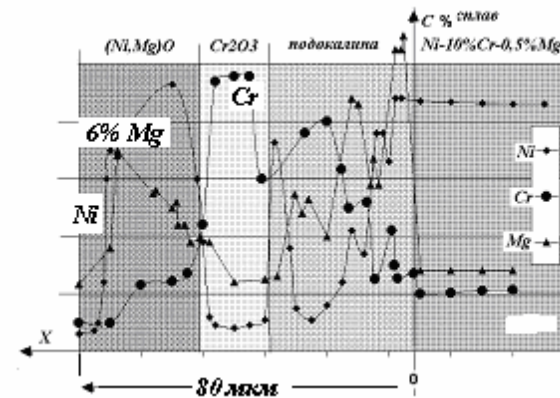


Рис.9. Распределение никеля, хрома и магния по сечению окалины на сплаве Ni-10%Cr-0,5%Mg после окисления в течение 10 час.

В серусодержащих высокотемпературных газах на поверхности железа, стали, чугунов и других металлов образуется сульфидная или смешанная окалина, которая обладает свойствами, близкими к свойствам кислородной окалины. Она является препятствием для диффузии реагентов друг к другу и проявляет защитное действие. Некоторые виды окалины, например сульфидная окалина никеля, образуют с никелем легкоплавкие вещества. В этом случае возможен переход химической газовой коррозии в высокотемпературную электрохимическую.

Водородная коррозия вызывает изменение механических свойств металлов (повышается хрупкость стали, происходит ее

расслоение, «пузырение»). Хрупкое разрушение при водородной коррозии происходит в тех случаях, когда сталь имеет высокие прочностные показатели (высокоуглеродистая сталь). Мягкие пластичные стали могут подвергаться расслоению, пузырению. Причиной водородной коррозии является диффузия водорода в сталь и другие материалы, происходящая при высоких температурах. Это может иметь место, например, в аппаратуре для синтеза аммиака.

Проникающий в металл водород в таких случаях взаимодействует с цементом, образуя газообразные соединения, например метан  $CH_4$ , который в стали не растворяется, а собирается в отдельных пустотах, трещинах, дефектах металла, вызывая внутренние напряжения, из-за которых приходится снижать рабочие нагрузки на детали. В результате в мягких сталях возникают пузыри, и металл расслаивается, а высокопрочные стали при относительно небольших механических нагрузках подвергаются хрупкому разрушению.

Медь, а также некоторые ее сплавы могут быть склонны к водородной коррозии в тех случаях, когда недостаточно глубоко проведено их раскисление в процессе металлургического производства, то есть, когда в металле сохранился кислород, например, в виде закиси меди  $Cu_2O$ . Этот оксид образует отдельную фазу в металле, а проникающий в металл водород, химически взаимодействуя с ним, восстанавливает его. При этом возникает водяной пар, который при высокой температуре может быть причиной возникновения хрупкости меди.

Некоторые металлы, например титан, способны поглощать (абсорбировать) большие количества кислорода при высокой температуре. Если такой металл оказывается затем в контакте с водородом, то также может наблюдаться водородная коррозия, снижающая его прочность.

При сжигании топлив, содержащих соединения ванадия, в мазутных топках парогенераторов возникает ванадиевая коррозия. Особенностью ее является то, что она может проходить как электрохимическая благодаря образованию расплава на поверхности металла, возникающего при взаимодействии оксида ванадия с железной окалиной.

Галогенидная коррозия представляет собой процесс коррозии металлов в хлористом водороде, хлоре, фторе, бrome, йоде с

образованием галогенидов. Обычно при низких температурах большинство металлов слабо взаимодействует с этими веществами, но при температуре 200–300°C происходит самоускорение этих реакций и некоторые металлы буквально сгорают в этих условиях с большой скоростью.

Чтобы определить, возможно ли окисление металла, т. е. может ли начаться коррозионный процесс, используют несколько методов. Один из них, наиболее простой, следующий. В кислородсодержащих газах сопоставляют давление кислорода в газовой смеси (коррозионной среде) и давление распада (диссоциации) окисла металла. Эту величину находят в справочных таблицах. Например, требуется определить, возможно ли окисление палладия на воздухе и в кислороде при 800°C. Сопоставляя табличную величину давления диссоциации оксида палладия, равную 0,61, с давлением кислорода в воздухе, равным 0,21, можно сделать заключение, что в воздухе окисления палладия быть не может, поскольку давление кислорода меньше табличной величины. Но в чистом кислороде палладий будет окисляться, так как давление кислорода равно 1. Обратимся еще к одному примеру. Попытаемся определить, возможна ли сульфидная коррозия серебра при 200°C в смеси водорода и сероводорода. Поскольку коррозия серебра происходит в результате взаимодействия серебра с сероводородом с образованием водорода, сульфидная коррозия может происходить в том случае, если отношения давлений сероводорода и водорода больше или равны 0,2. Это означает, что при всех других соотношениях давлений этих газов можно защитить металл от сульфидной коррозии, выбрав соответствующий состав газовой смеси. Такой прием используют, применяя так называемые «защитные атмосферы» при нагреве металла в процессе его термической обработки; в печи, используемой для нагрева металла, создают газовую смесь определенного состава, который подбирают так, чтобы исключалось окисление металла.

В результате взаимодействия металла и коррозионной среды образуются газообразные, жидкие или твердые продукты. От их свойств и агрегатного состояния зависит, в какой степени образующиеся продукты влияют на скорость взаимодействия металла с коррозионной средой. Так, газообразные продукты удаляются с поверхности, не препятствуя взаимодействию окислителя с металлом. Твердые продукты могут образовать пленку на поверхности металла, и развитие

взаимодействия металла с окислителем вследствие этого может быть затруднено. Жидкая пленка продуктов также может затруднять коррозионное взаимодействие, но в меньшей степени, чем твердая. Если жидкая пленка электропроводна, коррозионный процесс из химического может превратиться в электрохимический. Это важно отметить, так как скорость электрохимического процесса при высоких температурах может быть более высокой. Наиболее характерны для высокотемпературной газовой коррозии взаимодействия металлов с окислителями через пленки твердых продуктов коррозии. Если пленка сплошная, то скорость коррозии снижается, и тогда пленку называют защитной.

Когда объем продукта коррозии меньше объема металла, из которого эта пленка сформировалась, возникают внутренние напряжения растяжения, которые являются причиной разрывов и трещин в пленках. Через них окислитель свободно проникает к поверхности металла, и процесс коррозии продолжается.

Если объем продукта коррозии значительно больше объема металла, из которого он образуется, то в пленке возникают напряжения сжатия, приводящие к вздутию, которое возможно при недостаточном сцеплении пленки с металлом. Отрыв пленки сопровождается сколами, облегчающими подход окислителя к металлу, и скорость коррозии возрастает. В тех случаях, когда пленка хорошо связана с металлом, силы сжатия обеспечивают скол оксидной пленки. Часть продукта «выталкивается» и скорость коррозии также возрастает.

При расчете припуска на коррозию пользуются *законами окисления*<sup>33</sup>.

Наиболее простым линейным законом удастся воспользоваться в тех случаях, когда продукты коррозии газообразны либо пленки продуктов несплошные. Параболический закон соответствует условиям коррозии, когда скорость ее определяется диффузией частиц окислителя и металла через достаточно толстую пленку продуктов их взаимодействия. Логарифмический закон характеризует окисление

---

<sup>33</sup> Наиболее общими из них являются линейный ( $M = kt$ ), параболический ( $M^2 = at$ ) и логарифмический  $M = blg(gt + 1)$ , где  $M$  – количество прореагировавшего металла,  $k$ ,  $a$ ,  $b$ ,  $g$  и  $n$  – константы в уравнениях, описывающих скорость окисления,  $t$  – продолжительность процесса.

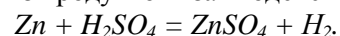


металлов с высокой жаростойкостью, на поверхности которых формируются тонкие пленки продуктов коррозии.

### **ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ КОРРОЗИЯ**

Когда коррозионная среда, в которой находится окислитель, является электропроводящей, разрушение металла называется *электрохимической* коррозией<sup>34</sup>.

Знакомство с этим видом коррозии<sup>35</sup> начнем с рассмотрения типичного примера взаимодействия технического цинка (обычно содержащего примеси других металлов) с разбавленной серной кислотой. При погружении цинка в разбавленную серную кислоту происходит реакция, окислителем в которой является ион водорода, а одним из продуктов взаимодействия – газообразный водород.



Очевидно, что количество разрушившегося металла и количество водорода, накопившегося в результате взаимодействия, эквивалентны. Если периодически взвешивать разрушающийся металлический образец и собирать накопившийся водород, то на основе этих данных можно построить график- «коррозия – время» (рис. 10). Вид графика не изменится от того, будет ли в опыте измеряться убыль металла  $Q$  или количество выделившегося водорода  $V_{\text{H}_2}$ . Если сравнить законы окисления металла при химической коррозии и график на рис.10, то можно заметить, что кривая в случае электрохимической коррозии отличается от кривой «коррозия – время», характерной для процессов химической коррозии. Действительно, ни по одному из законов коррозии, протекающей по химическому механизму, скорость процесса со временем не увеличивается. Даже в случаях, когда продукты химической коррозии не обладают защитным действием (продукты летучи или пленка несплошная), связь между количеством металла и продолжительностью коррозионного взаимодействия может

---

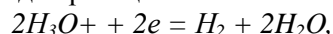
<sup>34</sup> Колотыркин Я. М. Современное состояние электрохимической теории коррозии металлов. Журнал ВХО им. Д. И. Менделеева, 1975, № 1, с. 59.

<sup>35</sup> Описание электрохимической коррозии, обращенное к школьникам, сделано проф. Григорьевым В.П. (Соросовский образовательный журнал, 2000, №9, с.54), а обращенное специалистам разных отраслей, создано проф. Флорианович Г.М. (Инженерно-химическая наука для передовых технологий. Тр.5 сессии. Т.1. М.: ГНЦ РФ НИФХИ им. Карпова. 1999, с.231.)

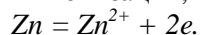
быть только линейной (это означает, что скорость коррозии постоянна во времени – см. штриховую линию на рис. 10). В других случаях (пленка сплошная) скорость коррозии с ростом толщины пленки (увеличением продолжительности процесса) падает. Следовательно, случай взаимодействия цинка с серной кислотой не может быть отнесен к процессам химического взаимодействия металла с окислителем.

Выяснилось, что на скорость коррозии цинка в серной кислоте оказывает влияние природа примеси, содержащейся в нем. Это означает, что если изготовить несколько образцов цинка с одинаковой поверхностью, содержащих различные примеси, и провести их испытание, то при этом выяснится, что промежутки времени, необходимые для выделения равных объемов водорода, будут различными. Так, если цинк содержит примесь свинца, то продолжительность взаимодействия должна быть в 3 раза больше, чем в случае загрязнения цинка железом, в 6 раз больше – если загрязнен оловом, в 54 раза больше – если цинк чистый, без примесей.

Отсюда следует вывод, что примесь железа в цинке приводит к значительному увеличению скорости коррозии. В других случаях влияние примеси сказывается меньше. При обстоятельном изучении процесса выяснилось, что выделение водорода происходит не на всей поверхности цинка, а преимущественно на примесных участках, как это показано на рис. 10а. Это говорит о том, что процесс протекает отдельно, по стадиям: на примесных участках преимущественно происходит реакция



т. е. происходит восстановление ионов водорода. Электроны, необходимые для этого процесса, возникают в результате другой реакции – ионизации, или окисления цинка:



Электроны, участвующие в этих двух процессах, передаются по металлу из зоны одной реакции в зону другой.

В том, что процесс протекает отдельно, легко убедиться и на следующем простом опыте. Если опустить в разбавленную серную кислоту кусочек сравнительно чистого цинка, то процесс его коррозии будет протекать медленно. Если прикоснуться к этому кусочку цинка медной проволокой, разрушение цинка усилится, хотя выделение

водорода будет происходить главным образом на медной проволочке, а не на цинке.

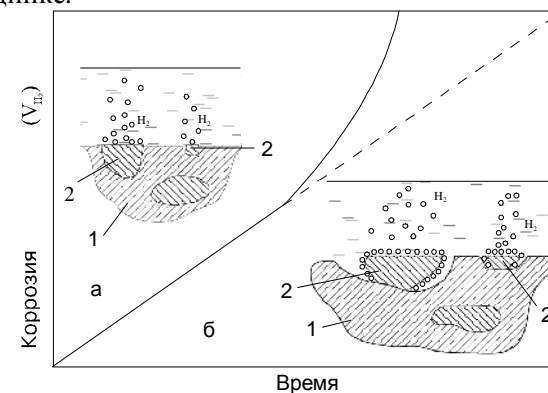


Рис. 10. Зависимость «коррозия – время» при взаимодействии технического цинка с раствором серной кислоты: а – схема распределения участков выделения водорода на поверхности; б – локализация зон растворения металла; 1 – цинк; 2 – примесь.

Следовательно, важной отличительной особенностью электрохимического коррозионного процесса является разделение общей окислительно-восстановительной реакции на две стадии – стадию окисления металла ( $M = Mn^{+} + ne$ ) и стадию восстановления окислителя ( $2H_3O^{+} + 2e = H_2 + 2H_2O$ ).

Первый из этих процессов при описании электрохимической коррозии называют анодным, а второй катодным.

В рассматриваемом примере катодный процесс протекает преимущественно на фазе примеси (примесь 2 на рис. 10а является, следовательно, катодным участком), а анодный – на основном металле. С чем же это связано? Почему именно примесь оказалась катодной? Могло ли быть так, чтобы анодом оказалась примесь, а не основной металл? Да, такое могло случиться, если бы в качестве примеси был другой, более активный металл. Может ли катодный процесс протекать на самом цинке и почему при прикосновении к нему медной проволочкой катодный процесс протекает именно на ней? Катодный процесс может протекать и на цинке. Но в данном случае он идет на меди, потому что здесь восстановление ионов водорода происходит

легче, а перетекание электронов по металлическому проводнику происходит беспрепятственно. Поэтому они устремляются к тому участку, где процесс их ассимиляции, то есть поглощения окислителем, протекает с минимальными затруднениями.

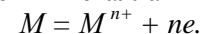
Так происходит возникновение анодных и катодных участков на поверхности металла, загрязненного примесями. В этих случаях анодные и катодные участки оказываются «жестко» связанными с определенными участками корродирующей поверхности. Такой механизм коррозионного процесса иногда называют *гетерогенно-электрохимическим*.

Когда поверхность металла достаточно однородна (очень чистый металл), то возникновение анодных и катодных участков бывает связано с микронеоднородностью. В этих случаях катодные и анодные участки не связаны «жестко» с определенными участками металла, и одни и те же участки металла могут «работать» или катодами, или анодами, меняя свою роль во времени. Этот механизм коррозионного процесса называют *гомогенно-электрохимическим*.

Для того чтобы объяснить специфический ход кривой «коррозия – время» (кривая на рис. 10 обнаруживает отклонение от прямой, нанесенной на рис. 10 штрихами), нужно определить факторы, которые ускоряют коррозионный процесс во времени. Эти факторы удастся обнаружить при более детальном изучении топографии поверхности корродирующего металла. Оказалось, что разрушение цинка в рассматриваемом примере происходит главным образом по границе контакта с примесными участками, поскольку при этом сопротивление перетеканию электронов от анодных участков к катодным оказывается наименьшим. В результате такого локального разрушения цинка поверхность соприкосновения примесных участков с раствором увеличивается (см. рис. 10 б), возрастает количество окислителя, подходящего к поверхности, количество поглощаемых электронов, а, следовательно, и общая скорость процесса.

Познакомившись с примером коррозионного процесса, протекающего по электрохимическому механизму без особых возражений можно принять схему для общего случая электрохимического коррозионного процесса, показанную на рис.11. Согласно этой схеме, на поверхности корродирующего металла одновременно и независимо друг от друга могут протекать анодная и

катодная реакции. В некоторых случаях возможна их локализация. На поверхности анодного участка преимущественно происходит реакция окисления металла



В результате реакции образуются ионы металла, переходящие в раствор, а в металле остаются электроны ( $ne$ ).

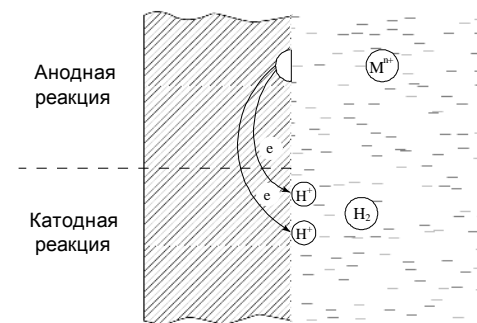
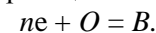


Рис. 11. Схема электрохимического коррозионного процесса с водородной деполяризацией.

Они могут свободно перемещаться внутри металла. Попадают они и на катодную поверхность, где происходит их поглощение (ассимиляция) окислителем  $O$  с образованием продукта восстановления ( $B$ ) по реакции



Таким образом, суммарный процесс складывается из трех стадий, включающих анодный процесс, перемещение зарядов в проводниках и катодный процесс.

В этом сущность коррозионного процесса, протекающего по электрохимическому механизму.

Можно дать и другую трактовку рассматриваемому явлению. На границе металл – раствор со стороны раствора равномерно расположены молекулы (или ионы) окислителя. Вероятность взаимодействия их с поверхностью во всех точках одинакова. Однако передача электронов ( $ne$ ) на отдельных участках окислителю оказывается в силу определенных условий (неоднородность металлической поверхности, температуры, концентрации) более легкой. В этом месте и происходит преимущественно процесс восстановления окислителя. Эти участки и называются катодными.

Передача электрона окислителю на катодных участках приводит к нарушению электронейтральности металла, и оставшийся в металле ион (например,  $M^{2+}$ ) переходит в раствор. Участки, на которых это происходит, являются анодными.

Теперь вернемся к рассмотрению вопроса о возможности процесса и его скорости. Здесь удобно воспользоваться моделью этого процесса.

При рассмотрении явления электрохимической коррозии было отмечено, что суммарный процесс может быть разделен на три последовательные стадии, которые можно представить схемой, приведенной на рис. 12а. Здесь яснее видна последовательность процессов, отражающих существо электрохимической коррозии. Скорость общего процесса определяется скоростью на любом из его этапов и может быть выражена следующим образом:

$$C = \frac{dQ}{dt} = k_1 \frac{dV_{H_2}}{dt} = k_2 \frac{dq}{dt},$$

где  $C$  – скорость коррозионного процесса;  $Q$  – количество растворившегося металла;  $V_{H_2}$  – количество выделившегося водорода (в случае, если окислителем является ион  $H^+$ );  $q$  – количество электричества, проходящего между анодным и катодным участками;  $k_1$  и  $k_2$  – коэффициенты пропорциональности.

Производная  $dq/dt$  представляет собой электрический ток, следовательно, скорость электрохимических коррозионных процессов можно характеризовать значением коррозионного тока. Это дает возможность изучать поведение коррозионных систем на основе анализа поведения их электрических аналогов.

Для случая, показанного на рис. 12а, такой аналог построить просто, поскольку ясно, что это цепь последовательно соединенных электрических элементов. Для того чтобы в цепи протекал ток, необходимо наличие действующей электродвижущей силы (э.д.с.). Остальную часть схемы можно достроить на основе определения электрической цепи. Вспомним, что электрической цепью называется совокупность э.д.с. и нагрузок, по которым протекает ток. Каковы же эти нагрузки?

Первая и совершенно очевидная нагрузка – это сопротивление металлического проводника и раствора перемещению зарядов через

них. Эта нагрузка обозначена  $R_{M+эл-т}$ . Две другие нагрузки – сопротивления на границах фаз катод - раствор и анод - раствор  $R_A$  и  $R_K$  (см. рис. 12б).

Какова природа э.д.с. в изображенной цепи на рис. 12? Она – в наличии разности потенциалов между анодным ( $E_A$ ) и катодным ( $E_K$ ) процессами. Эти потенциалы возникают на границе фаз металл – раствор. Так может быть создана электрическая модель электрохимического коррозионного процесса. Возможность электрохимического коррозионного процесса определяется условием, показывающим возможность протекания тока в электрической цепи. Ток в цепи будет в случае, если  $E_K > E_A$ , т. е. если потенциал катодного процесса больше потенциала анодного процесса, следовательно, причиной протекания коррозионного тока является существование разности потенциалов в системе металл – окислитель. Скорость процесса определяется величиной коррозионного тока, т. е. тока в электрической цепи, изображенной на рис. 12б.

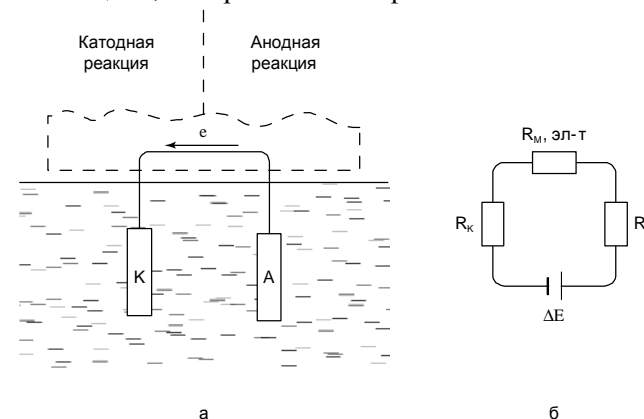


Рис. 12. Схемы последовательного замещения электрохимического коррозионного процесса эквивалентными электрическими схемами.

Величина тока в цепи при выбранных условиях (металл – среда) зависит от сопротивления в цепи и определяется законом Ома<sup>36</sup>:

<sup>36</sup> Условно, т.к. сопротивления  $R_a$  и  $R_k$ , в этом выражении на самом деле зависят от тока, т.е. являются нелинейными сопротивлениями.

$$I_K = \frac{(E_{MK}^p - E_{H^+A}^p)}{(R_K + R_A + R_{M+эт-т})}$$

т. е. разность потенциалов катодного и анодного процессов, или э.д.с., делится на сумму сопротивлений. Это важное уравнение электрохимической коррозии в рамках *теории локальных элементов*.

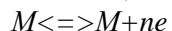
Оно позволяет анализировать действие внешних и внутренних факторов, рассматривать коррозионные процессы в различных условиях, показывает пути воздействия на процесс, то есть пути управления им.

При пользовании этим уравнением нужно знать величины, входящие в него, их зависимость от внешних условий. Таким путем можно найти средства непосредственного воздействия на процесс.

Рассмотрим величины, входящие в уравнение, выясним природу электродных потенциалов и электродных сопротивлений  $R_A$  и  $R_K$ . Это означает, что нам придется познакомиться в самых общих чертах с кинетикой анодных и катодных процессов. Значение же омического фактора ( $R_{M+эт-т}$ ) в разных случаях коррозионных процессов различно, но достаточно очевидно, что увеличение проводимости (уменьшение сопротивления) во всех случаях должно увеличивать скорость коррозионных процессов. В частности, поэтому при характеристике коррозионной агрессивности грунтов исходят из значения их проводимости. Чем больше проводимость, тем более коррозионно-агрессивным считается грунт.

Для протекания электрохимического коррозионного процесса нужно, чтобы равновесный потенциал восстановления окислителя ( $E_{0ок}$ ), например кислорода, был больше равновесного потенциала реакции ионизации металла ( $E_{0м}$ ). Это обстоятельство находит отражение в известном из курса химии ряде напряжений.

Значения равновесных потенциалов зависят от активностей соответствующих веществ – участников электрохимических реакций и имеются в таблицах справочников или могут быть рассчитаны. Так, для реакции ионизации металла



формула равновесного потенциала имеет совсем простой вид:

$$E_M^0 = E_0 + \frac{0.059}{n} \lg a_M^{n+},$$



где  $a$  – активность ионов металла в растворе.

Наиболее распространенными окислителями в электрохимических коррозионных процессах являются ионы водорода в кислых растворах и молекулярный растворенный кислород. Коррозионный процесс, протекающий за счет выделения водорода, называют электрохимической «коррозией с водородной деполаризацией»<sup>37</sup>.

Если металл окисляется за счет восстановления кислорода, электрохимическая коррозия называется «коррозией с кислородной деполаризацией»<sup>38</sup>. Обе катодные реакции имеют равновесные потенциалы, зависящие от кислотности ( $pH$ ) растворов, а угол наклона этих зависимостей равен  $59\text{ мВ}$  на единицу  $pH$ <sup>39</sup>.

Кроме названных окислителей, в коррозионных процессах могут участвовать и многие другие вещества неорганического или органического происхождения. Их называют коррозионными агентами. Кроме них в коррозионной среде могут быть вещества - активаторы, увеличивающие скорость электрохимических реакций (анодной или катодной)<sup>40</sup>.

При электрохимической коррозии различают первичные и вторичные продукты коррозии.

Первичными называют вещества, образующиеся в результате электрохимических реакций. Вторичные продукты образуются в растворе или на поверхности корродирующего металла в результате

---

<sup>37</sup> Термин устарел. Считается, что он ошибочен, и используется в силу традиции.

<sup>38</sup> То же, что и <sup>37</sup>.

<sup>39</sup> Напомним, что степени кислотности или щелочности растворов количественно характеризуются концентрацией ионов водорода, обозначаемых обычно  $[H^+]$ . Так, раствор, который содержит  $10^{-7}$  моль/л  $H^+$ , называют нейтральным, при  $[H^+] > 10^{-7}$  моль/л – кислым, при  $[H^+] < 10^{-7}$  моль/л – щелочным. Для удобства вместо концентрации ионов  $H^+$  при выражении кислотности или щелочности растворов применяют водородный показатель, обозначаемый  $pH$ . Значение его находят по формуле  $pH = -\lg[H^+]$ . Отсюда следует, что нейтральному раствору соответствует  $pH = 7$ , кислому –  $pH < 7$  и щелочному –  $pH > 7$ .

<sup>40</sup> Например, для прогнозирования коррозионности морской воды при испытаниях стальных материалов в природных морских условиях проводится комплексный мониторинг химико-экологического состояния морских вод (Защита металлов, 2004, №1, с.109)

взаимодействия первичных продуктов между собой или с компонентами раствора.

Состав и свойства первичных и вторичных продуктов коррозии зависят от природы корродирующего металла и от характера коррозионной среды. Большое влияние на их образование оказывает потенциал, устанавливающийся на границе металл – коррозионная среда, и кислотность ( $pH$ ) последней.

Области существования тех или иных продуктов коррозии, например железа, можно представить диаграммой *потенциал – pH*, приведенной на рис. 13. Сплошными линиями на этой диаграмме показаны границы сосуществования (равновесия) железа и продуктов его окисления (коррозии). Между ними находятся области, определяемые значениями потенциалов и  $pH$ , в которых преобладает (устойчив), т. е. образуется при коррозии, тот или иной продукт окисления железа. Ниже линий 1 и 3 (заштрихованная область) железо в водных растворах оказывается устойчивым и не подвергается коррозионному электрохимическому окислению. На той же диаграмме штриховыми линиями *a* и *б* нанесены зависимости равновесных потенциалов окислителей ( $H^+$ ,  $O_2$ ) от  $pH$ .

Диаграммы *потенциал – pH*, полученные для разных металлов, дают возможность высказать ряд суждений о коррозионном поведении того или другого металла. Они позволяют также сделать некоторые рекомендации по режиму использования металла, который соответствует меньшему его коррозионному разрушению.

Так, при определении предположительного состава продуктов коррозии металла достаточно знать, при каких значениях потенциала и  $pH$  происходил коррозионный процесс, а затем, пользуясь диаграммой, легко установить область устойчивости тех или иных веществ – участников электрохимических превращений. Для установления возможности окисления, т. е. коррозии металла в тех или иных условиях, характеризуемых сочетанием значений потенциала и  $pH$ , достаточно установить, какой области потенциалов на диаграмме соответствует это сочетание. Кроме того, диаграммой можно воспользоваться и для определения условий защиты металла от электрохимической коррозии. Для этого нужно выяснить на диаграмме области сочетаний значений потенциала и  $pH$ , которые соответствуют устойчивости металлического состояния.

Сопоставление положений равновесных линий на диаграмме для железа позволяет заключить, что этот металл неустойчив в коррозионных средах, где окислителями является  $H^+$ ,  $O_2$ .

Наиболее вероятными продуктами коррозии при этом являются  $Fe^{2+}$  и  $Fe(OH)_2$  – при коррозии с водородной деполяризацией и  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Fe(OH)_2$  и  $Fe(OH)_3$  при коррозии с кислородной деполяризацией.

Чтобы обеспечить электрохимическую защиту, т. е. перевести железо в заштрихованную область ниже линий 1 и 3 (рис. 13), необходимо выбрать потенциал так, чтобы он был меньше значения потенциала коррозии и желательнее ниже равновесных значений потенциалов. Такое уменьшение достигается катодной поляризацией до достижения значений потенциалов, находящихся в области ниже линий 1 и 2 на рис. 13.

Таким образом, диаграммы равновесий *потенциал – pH* позволяют определить режим работы в системе так называемой катодной электрохимической защиты. Катодная поляризация может осуществляться двумя способами: с использованием источника тока или протекторов. В качестве протекторов берут материалы, имеющие собственный потенциал коррозии меньше, чем значение, соответствующее ограничениям (линии 1 и 3) на диаграмме равновесий *потенциал – pH* для железа (рис. 13). Следовательно, с помощью диаграмм равновесий может осуществляться подбор необходимых протекторных материалов.

Кроме термодинамической характеристики коррозионного поведения металла, которую дают диаграммы *потенциал – pH*, для коррозионных процессов важна еще и кинетическая характеристика, показывающая, с какой скоростью протекает процесс, какие факторы влияют на эту величину в наибольшей степени. Экспериментальные данные показывают, что скорость коррозии зависит от потенциала. Установлена также эквивалентность между скоростью растворения металла и током коррозии. Показано еще, что реакция растворения металла не зависит от других электрохимических реакций, которые могут одновременно протекать на поверхности металла. Последний факт носит название принципа независимости кинетики анодных реакций от других процессов.

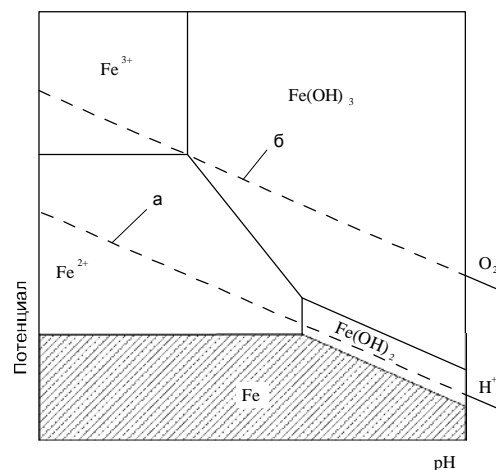


Рис.13. Схема диаграммы равновесий потенциал – pH для железа: линии а и б соответствуют реакциям  $H^+ + e = 1/2H_2$  и  $O_2 + 4e + 2H_2O = 4OH^-$ .

Чтобы установить зависимость скорости коррозии металлов от потенциала, с помощью специального устройства (*потенциостата*) или введением в раствор окислителей (изменение концентрации окислителя обеспечивает изменение коррозионного потенциала) задают значения потенциала коррозии образцу металла. Некоторое время образец испытуемого металла выдерживают в растворе, а затем измеряют изменение его массы или количества продуктов коррозии в электролите. Было замечено, что в некоторой области изменения потенциала логарифм значения скорости коррозии линейно увеличивается с ростом потенциала (см. область 1 рис. 14). Такие экспериментальные результаты были получены для металлов на примерах никеля и свинца. Опытные данные были сопоставлены с экспериментальными данными по зависимости логарифма плотности поляризующего тока от потенциала. Оказалось, что в большинстве случаев существует целая область изменения потенциалов, в которой наблюдаемые значения плотности тока и рассчитанные на основе изменения массы образцов совпадают. Это позволило сделать вывод об эквивалентности внешнего

тока и скорости коррозии металла. Такая эквивалентность наблюдается чаще в областях 2–4 диаграммы, приведенной на рис. 14, показывающей наиболее характерную форму связи тока растворения при коррозии металла и его коррозионного потенциала<sup>41</sup>. Установление этой зависимости имело важное значение для теории и практики коррозии и защиты металлов. Особенности этой зависимости в конкретных условиях определяют выбор наиболее целесообразного способа защиты металла от коррозии. На диаграмме показаны характерные области коррозионного состояния металлов. Скорость коррозии металла может соответствовать любому из десяти баллов коррозионной устойчивости в тех случаях, когда потенциал коррозии его находится в областях *активного растворения* (1), или *перепассивации*. Состояние высокой коррозионной устойчивости металла соответствует области его *пассивности* (3)<sup>42</sup>. Промежуточная область потенциалов (2) называется *переходной*.

Возможность перехода металла в пассивное состояние имеет исключительную важность для защиты его от коррозии. Этот эффект состоит в том, что скорость разрушения может уменьшаться за счет этого перехода в тысячи, а иногда в миллионы раз по сравнению с возможными скоростями растворения металла в областях 1 или 4 (см. рис.14).

Необходимо обратить внимание, что приведенное описание электрохимической коррозии металлов представляет наиболее простую схему взаимодействия металла с окислителями при этом виде разрушения, позволяющую, тем не менее, выделить термодинамическую и кинетическую характеристики процесса.

Это важно отметить, так как электрохимическая коррозия исключительно многообразна. Она проявляется как морская или почвенная, в водных растворах или в расплавах солей, как кислотная или щелочная и т. д. в зависимости от природы коррозионной среды или дополнительных воздействий на металл, находящийся в контакте с агрессивной средой. Электрохимическая коррозия может

---

<sup>41</sup> Флорианович Г.М. Инженерно-химическая наука для передовых технологий. Тр.5 сессии. Т.1. М.: ГНЦ РФ НИФХИ им. Карпова. 1999, с.231.

<sup>42</sup> Сафонов В.А. Инженерно-химическая наука для передовых технологий. Тр.5 сессии. Т.1. М.: ГНЦ РФ НИФХИ им. Карпова. 1999, с.208.

стимулироваться продуктами жизнедеятельности микроорганизмов<sup>43</sup>. Более того, считается даже, что более половины всех случаев коррозии металлов связаны с деятельностью микроорганизмов. Таких, например, как *сульфатовосстанавливающие бактерии* – при контакте металлов с почвой, споры и мицелий грибов, попадающих на поверхность металлов, корродирующих в атмосферных условиях, вместе с другими загрязнениями, и др.<sup>44</sup>.

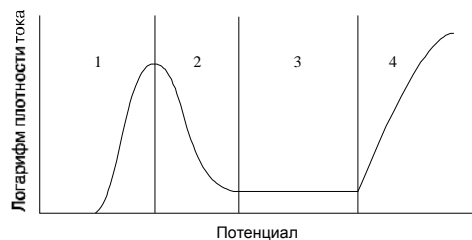


Рис. 14. Схема зависимости плотности тока от потенциала для пассивирующихся металлов (Cr, Ti, Ni, Fe и др.). Характерные области коррозионных состояний: активного растворения (1), переходная (2), пассивности (3) и перепассивации (4).

В следующем разделе подробнее рассмотрен один из видов электрохимической коррозии – *атмосферная*, имеющая по понятным причинам очень широкое распространение.

<sup>43</sup> Герасименко А.А. Защита машин от биоповреждений. М.: Машиностроение, 1984; Защита металлов, 2000, №3, с.315; Наука в России, 2003, №6, с.18.

<sup>44</sup> Защита металлов, 1979, т.15, с.426.

### АТМОСФЕРНАЯ КОРРОЗИЯ

Атмосферная коррозия – это наиболее распространенный вид коррозионного разрушения металлов: ведь около 80% металлических поверхностей находятся в контакте с атмосферным воздухом, взаимодействуют с ним, корродируют<sup>45</sup>.

Практически, каждому известно, если кусок железа, чугуна или стали оставить под открытым небом, то очень скоро такой металл покроется бурым налетом – ржавчиной. Если оставить во дворе или в саду оцинкованное ведро, через некоторое время на нем появится белый налет – так называемая «белая ржавчина». Это простейшие примеры атмосферной коррозии, которые может свободно продолжить каждый наблюдательный читатель.

Спецификой процесса атмосферной коррозии металлов является то, что коррозионный процесс протекает в присутствии на поверхности металла пленки влаги, в которой могут быть растворены частицы оседающих на поверхность аэрозолей и газов, находящихся в воздухе. Толщина пленки жидкости оказывает значительное влияние на скорость коррозионного разрушения. Если пленка жидкости незначительна по толщине, – скорость коррозии небольшая, при увеличении толщины пленки она повышается и стабилизируется при толщине пленки около 1 мм. В зависимости от толщины слоя пленки жидкости различают мокрую и влажную атмосферную коррозию. Если пленка жидкости исчезает, можно говорить о «сухой» атмосферной коррозии.

Коррозионными агентами в зависимости от природы металла и условий коррозии являются<sup>46</sup> растворенный в пленке жидкости кислород или ионы гидроксония  $H_3O^+$ . Схему катодной реакции их восстановления записывают так:



---

<sup>45</sup> Михайловский Ю. Н. Атмосферная коррозия металлов и методы защиты. М.: Металлургия, 1989; Защита металлов, 1981, №1, с.3; Розенфельд И.Л. Атмосферная коррозия металлов, М.: Изд-во АН СССР, 1960; Трифель М.С. и др. Защита от коррозии воздушных линий электропередачи. М. Энергия, 1974, 144 с; Беркушис Г.К., Кларк Г.Б. Коррозионная устойчивость металлов и металлических покрытий в атмосферных условиях. - М.: Наука, 1971.- 159 с.

<sup>46</sup> Растворимость кислорода в несильно концентрированных электролитах составляет  $2 \cdot 10^{-4}$  моль/кг, а коэффициент диффузии  $D_{O_2} = 10^{-9}$  м<sup>2</sup>/с, а концентрация  $H_3O^+$  определяется pH раствора.

На скорость атмосферной коррозии влияют две группы факторов – внешние и внутренние. Внешними факторами называют те, которые не связаны с природой и состоянием металла. Важнейшим среди них являются влажность воздуха и загрязненность газами (оксиды серы, оксиды азота, сероводород, аммиак и др.), пылью, особенно содержащей примеси металлов (медь, ртуть и др.) или сульфиды и другими веществами, являющимися восстановителями<sup>47</sup>. Применительно к явлению атмосферной коррозии используют понятие *критической влажности*. Это такое значение влажности, при котором резко изменяется скорость коррозии. Оно связано с механизмом коррозионного процесса. При изменении влажности до критического значения процесс протекает как сухая атмосферная коррозия, если значение больше критического – как влажная или мокрая атмосферная коррозия. Критическое значение влажности для одного и того же металла может изменяться в зависимости от многих факторов, в частности от чистоты поверхности и наличия на поверхности металла продуктов его коррозии. В условиях атмосферной коррозии в сельской местности значение критической влажности для многих металлов находится около 80%. Эту величину используют при проведении расчетов скорости коррозионного процесса. В диапазоне значений относительной влажности воздуха от 80 до 100% на поверхности металла существует адсорбционная пленка влаги.

Пленка влаги на поверхности металла может возникать вследствие попадания осадков, а также из-за капиллярной конденсации влаги на поверхности. Капилляры – микротрещины и микропоры на поверхности металла – заполняются жидкостью за счет эффекта капиллярной конденсации и при влажности меньше 100%. При попадании на поверхность частиц пыли между их поверхностью и поверхностью металла образуются зазоры и щели, обеспечивающие капиллярную конденсацию. На отдельных деталях могут быть и зазоры конструктивные. Такие зазоры могут возникать между болтами, гайками и основным металлом, между листами, соединенными точечной контактной сваркой и т.д. Пленка влаги на поверхности может создаваться и за счет поглощения влаги частицами солей или пленками растворов.

---

<sup>47</sup> Защита металлов, 1981, №1, с.3.



Влияние температуры на атмосферную коррозию для разных металлов различно. Для многих металлов повышение температуры приводит к возрастанию скорости электрохимических реакций, а, следовательно, и скорости коррозии. Но с другой стороны, при повышении температуры быстрее происходит испарение влаги с поверхности, уменьшается толщина пленок, происходит переход влажной коррозии в сухую, протекающую с меньшей скоростью. В некоторых случаях изменение температуры приводит к изменению свойств продуктов коррозии (в частности, их проводимости). В результате наблюдается сложная зависимость скорости коррозии от температуры. У цинка и кадмия, например, с ростом температуры скорость сначала увеличивается, а затем уменьшается. Но изменение температуры вызывает в целом изменение скорости в небольшом диапазоне, поэтому иногда можно не учитывать влияние температуры для цинка и кадмия при проведении расчетов коррозионных эффектов, что существенно упрощает и облегчает их.

Природа корродирующего металла определяет кинетику коррозионных реакций и состав продуктов коррозии. Свойства этих продуктов также влияют на кинетику катодных и анодных процессов на поверхности корродирующего металла.

Загрязнение воздуха промышленными выбросами ( $SO_2$ ,  $HCl$ ,  $NH_3$ ,  $H_2S$  и др.) многократно может увеличивать скорость атмосферной коррозии. В приморских районах воздух может содержать аэрозоли морской воды, оседание которых на поверхность металла приводит к появлению в пленке активирующих анионов ( $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$ ,  $SO_4^{2-}$  и др.). Они могут участвовать в анодной реакции по схеме:



ускоряя тем самым коррозионный процесс<sup>48</sup>.

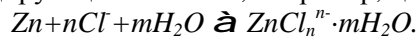
Одной из наиболее распространенных коррозионно-активных примесей, загрязняющих атмосферу, являются соединения серы ( $SO_2$ ,  $SO_3$ ), возникающие вследствие сгорания различных видов топлив. Суммарная концентрация оксидов серы в атмосфере 0,01-1 мг/л, но считается, что основное влияние на процессы атмосферной коррозии оказывает не  $SO_2$ , а  $SO_3$ , хотя первичным продуктом сгорания разных

---

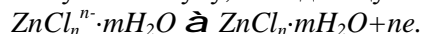
<sup>48</sup> Колотыркин Я.М. Тр. III Международного конгресса по коррозии металлов. М.: Мир, 1968. Т.1, с.74.

топлив является двуокись серы и она же является источником образования  $SO_3$  в результате фотохимических реакций<sup>49</sup>.

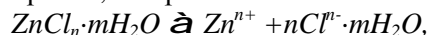
Присутствие хлор-иона на активных центрах поверхности, вероятно, вначале приводит к образованию хлорокомплекса<sup>50</sup> корродирующего металла, например, цинка:



Этот комплекс, теряя  $n$  электронов, превращается в незаряженную молекулу, покидающую поверхность металла:

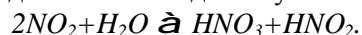


Молекула хлорида способна вновь диссоциировать, освобождая, таким образом, хлор-ион:



который вновь будет принимать участие в цикле разрушения металла.

*Оксиды азота* также могут оказывать влияние на скорость коррозии металлов в атмосферных условиях. При этом в пленке влаги на поверхности металла могут происходить следующие процессы. Диоксид азота взаимодействует с водой:



Продукты этого процесса проявляют свойства сильного окислителя. Так, восстановление азотистой кислоты происходит по реакции:



Для протекания этой реакции термодинамические условия имеются на ряде металлов (*Fe, Cu, Co, Al, Mg* и др.).

Азотная кислота на железе восстанавливается до азотистой, а на электроотрицательных металлах – до гидроксиламина:



Важно, что продуктами этих реакций являются ионы  $OH_{adc}^-$ . Повышение их концентрации ускоряет анодные процессы, в которых они участвуют:



Характерными ускорителями атмосферной коррозии металлов в районе расположения сельхозпредприятий могут быть аммиак и

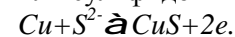
<sup>49</sup> Защита металлов, 1978, т. 14, с. 284.

<sup>50</sup> Успехи химии, 1962, т. 31, с. 332.; Защита металлов, 1974, т. 10, с. 248.

сероводород. Их присутствие в атмосфере может быть причиной образования прочных аммиакатных комплексов, например:



или сульфидов



Присутствие в атмосфере этих ускорителей коррозии сказывается на коррозионном поведении сталей и сплавов на основе цветных металлов (меди, цинка, алюминия).

Некоторые продукты, формирующиеся на поверхности металла, экранируют часть реакционной поверхности и уменьшают скорость катодной реакции. Поэтому скорость коррозии разных металлов в одних и тех же условиях оказывается различной, хотя можно было бы ожидать, что она должна быть одинаковой, поскольку скорость катодной реакции определяется диффузией окислителя к поверхности корродирующего металла, которая, конечно, не зависит от его природы. Такой эффект лежит в основе применения низколегированных сталей для эксплуатации в атмосферных условиях. Они отличаются от нелегированных тем, что слой ржавчины, образующийся в результате коррозии, имеет гетерогенное строение, обусловленное накоплением в нем легирующих элементов и серы. Роль легирующих элементов состоит в связывании сульфат-ионов в нерастворимые сульфаты. Морфология ржавчины на начальных этапах коррозионного процесса на обычных сталях (ст.3) и низколегированных (10 НА) практически не отличается. Коррозия имеет очаговый характер с кратерообразными углублениями в центре, которые образуются под каплями жидкости. Над ними постепенно возникают куполообразные формирования, имеющие в диаметре около 100-200 мкм. Предполагается, что в составе сульфатсодержащей жидкости под куполами при коррозии атмосферостойких сталей концентрируются легирующие элементы, которые с оксидами серы могут образовывать труднорастворимые основные сульфаты. Считается, что именно их образование обеспечивает формирование более плотной ржавчины, снижающей агрессивное воздействие коррозионной среды на металл.

Коррозия металлов в атмосферных условиях определяется не только климатическими и аэрохимическими факторами. Оказалось, что важным фактором является ориентация металлических поверхностей в пространстве: при одной и той же агрессивности атмосферы коррозия

металлических поверхностей, расположенных вертикально, горизонтально и под углом к горизонту, а также обращенных к «небу» или к земле существенно различаются. Связано это с тем, что при этом изменяются продолжительность смачивания поверхностей атмосферной влагой, степень загрязнения агрессивными примесями, влияющие на механизм образования и микроструктуру слоя продуктов коррозии. Следствием этих различий являются и изменения кинетики коррозии.

В городской промышленной атмосфере скорость коррозии различных металлов, по ориентировочным данным, изменяется в диапазоне от 4 до 200 *мкм/год*, причем наиболее широко применяемые металлы характеризуются такими скоростями коррозии: свинец – 4, алюминий – 8, олово – 12, медь – 12, никель – 32, цинк – 50, железо – 200 *мкм/год*.

Внешние факторы действуют в условиях атмосферной коррозии совместно. При этом проявляются эффекты повышения температуры, влажности, концентрации загрязнений, приводящие к увеличению скорости коррозии. Поскольку уровни факторов изменяются случайным образом, не удалось пока разработать простые способы расчета процессов атмосферной коррозии металлов, основанные на физико-химической картине взаимодействия металла с коррозионной средой. Для определения требований к защитным покрытиям при их выборе для определенных условий эксплуатации используют справочные и нормативные материалы. Небольшая выборка таких справочных данных<sup>51</sup> приведена в табл. 1.

*Таблица 1. Рекомендуемые справочные данные о скорости атмосферной коррозии низкоуглеродистых сталей, мкм/год*

Классификация агрессивности атмосферы	Сухая	Умеренно-влажная	Влажная
Сельская	3-8	8-20	21-34
Городская	3-31	9-83	21-123
Промышленная	9-48	31-126	83-216
Приморская	1,3-15,8	4,4-43,2	8-70
Морская	-	-	1017

<sup>51</sup> По Михайловскому Ю.Н. (Атмосферная коррозия металлов и методы их защиты. М.: Металлургия, 1989, с.86).

С помощью стандартов<sup>52</sup> и других нормативных документов для заданных условий атмосферной коррозии могут быть подобраны те или иные виды защиты металлов, например, гальванические металлические или конверсионные покрытия, лакокрасочные и др. покрытия. Одновременно развиваются и расчетные способы установления коррозионных эффектов и подбора более эффективных защитных покрытий. Зависимость скорости атмосферной коррозии от метеорологических факторов сложна, особенно в связи с тем, что они изменяются во времени с суточной и сезонной периодичностью. Поэтому расчет ожидаемой коррозии металлов в различных климатических районах проводят по усредненным значениям метеорологических параметров<sup>53</sup>.

При разработке методов расчета коррозионных потерь при атмосферной коррозии<sup>54</sup> использовались экспериментальные данные, полученные при испытаниях на коррозионных станциях, расположенных в различных климатических зонах на земном шаре.

Предложено несколько методов расчета коррозионных эффектов. Первый из них, наиболее простой, заключается в том, что коррозионный эффект выражают формулой

$$M = k_1 T_{\text{эсп}},$$

где  $M$  – коррозионный эффект, выраженный с помощью глубины проникновения коррозионного процесса или массы корродирующего металла на единицу поверхности, соответственно  $\text{мкм}$  или  $\text{г/м}^2$ ;  $k$  – средняя скорость коррозии в условиях атмосферных испытаний, усредненная;  $T_{\text{эсп}}$  – продолжительность предполагаемой эксплуатации металла в условиях, близких к тем, в которых проведены испытания.

---

<sup>52</sup> См. ГОСТ 9.039 –74 «Коррозионная агрессивность атмосферы», ГОСТ 15150-69 «Машины, приборы и другие технические изделия. Использование для различных климатических районов» и др.

<sup>53</sup> Защита металлов, 1976, №1, с. 105.

<sup>54</sup> Основными компонентами продуктов коррозии Ст3 и Ст45 являются  $\gamma\text{-FeOOH}$  и  $\alpha\text{-FeOOH}$ . Чем выше загрязненность атмосферы промышленными газами, морскими аэрозолями, тем в меньшем количестве ржавчина удерживается на поверхности образца. При одинаковых условиях и продолжительности экспозиции ржавчина на Ст45 плотнее и удерживается лучше. (Защита металлов, 1984, №1, с. 72)

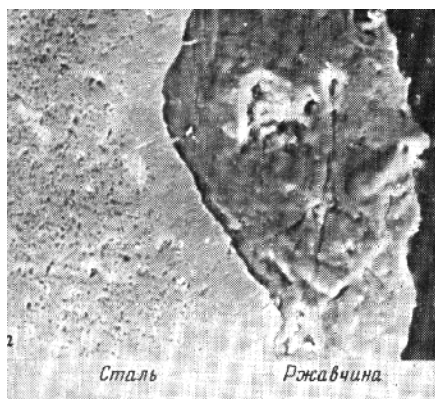


Рис. 15. Строение слоя ржавчины на поверхности железа при атмосферной коррозии.

Коэффициент  $k$  определяется по результатам длительных испытаний, продолжительность их зависит от характера коррозионного процесса. Важно, чтобы  $k$  был определен как стационарная (установившаяся) скорость коррозионного процесса.

Описанный способ требует проведения очень большого количества испытаний, они продолжительны и потому дороги, а точность прогноза невысокая. Повышение точности расчетов коррозионных эффектов или коррозионных потерь достигается путем учета выводов, полученных при исследовании процессов атмосферной коррозии. Выяснилось, что суммарные коррозионные эффекты находятся в наиболее сильной зависимости от продолжительности увлажнения поверхности металла. Это позволило использовать для расчета такую формулу:

$$M = k_2 \tau_{\text{общ}},$$

где  $k_2$  – скорость коррозии металла под влажной пленкой;  $\tau_{\text{общ}}$  – продолжительность увлажнения поверхности металла, определяемая как сумма продолжительностей нахождения на поверхности влаги от различных причин:

$$t_{\text{общ}} = \sum_i t_i$$

(здесь  $\tau_i$  – увлажнение вследствие  $i$ -той причины, среди этих причин различают увлажнение за счет выпадения дождя, росы, вследствие оттепели, тумана, сохранения влаги после прекращения действия перечисленных причин, то есть учитывается также продолжительность высыхания пленок жидкости). Более сложные приемы аппроксимации экспериментальных данных дифференцируют скорость коррозии с учетом продолжительности существования адсорбционной и фазовой пленок влаги. Это может быть выражено формулой:

$$M = k_{\text{адс}}\tau_{\text{адс}} + k_{\text{фаз}}\tau_{\text{фаз}},$$

где  $M$  и величины  $\tau$  соответствуют одному году эксплуатации, а  $k_{\text{адс}}$  – скорость коррозии металла под адсорбционной пленкой влаги,  $\tau_{\text{адс}}$  – продолжительность существования на поверхности адсорбционной пленки влаги;  $k_{\text{фаз}}$  – константа скорости коррозии под фазовой пленкой влаги;  $\tau_{\text{фаз}}$  – продолжительность существования на поверхности фазовой пленки влаги.

Значение  $\tau_{\text{фаз}}$  можно определить экспериментально с помощью специального коррозионного датчика<sup>55</sup>. Он представляет собой пакет пластин из стали, непроводника и меди. Пластины, изготовленные из этих материалов, собирают в пакеты по несколько десятков штук. Одноименные металлические пластины соединяются между собой, плотно сжимают и заливают эпоксидной смолой. Делают срез пластин, его полируют, рабочую поверхность такого датчика очищают (освобождают) от загрязнений, и пакет экспонируют в одних условиях с испытываемыми образцами. Концы токоотводов, соединяющие медные и стальные пластины, подключают в токоизмерительную цепь. Когда на рабочей полированной поверхности датчика появляется фазовая пленка жидкости, в цепи датчика появляется ток, который и позволяет определить суммарную продолжительность времени  $\tau_{\text{фаз}}$ . Следующий уровень аппроксимации результатов атмосферных коррозионных испытаний позволяет учесть также влияние на коррозионные эффекты

---

<sup>55</sup> Коррозионный датчик предложен Н Д Томашовым с сотрудниками (Зав. лабор. 1956, №3, с.437). Он называется датчиком МИС – ИФХ. МИС – ИФХ – сокращенные названия двух институтов, в которых работали авторы этого датчика – Московского института стали и сплавов и Института физической химии АН СССР. Это изобретение широко используется для решения многих коррозиологических задач (Защита металлов, 1985, №2, с.306).

концентрации ускорителей коррозии. Для этого величины  $k_{\text{адс}}$  и  $k_{\text{фаз}}$  выражают как функции концентрации ( $C_i$ ) соответствующих загрязнений:

$$k_{\text{адс}} = k_{\text{адс}}^0 + a_1[C_{\text{Cl}^-}] + a_2[C_{\text{SO}_2}];$$

$$k_{\text{фаз}} = k_{\text{фаз}}^0 + b_1[C_{\text{Cl}^-}] + b_2[C_{\text{SO}_2}].$$

Определение констант, входящих в эти формулы, производится специальными методами. В формулах  $k_{\text{адс}}$  и  $k_{\text{фаз}}$  соответствуют условно чистой атмосфере;  $a_1$ ,  $a_2$ ,  $b_1$  и  $b_2$  коэффициенты ускорения.

Коррозиологическое исследование поведения металлов предполагает получение данных о продуктах коррозии, образующихся на этих металлах. На железе «молодая» ржавчина состоит из  $\text{FeOOH}$ , наряду с этим соединением при коррозии железа и стали в промышленных, условиях на поверхности находят сульфид  $\text{FeS}$ ; «старая» ржавчина содержит оксид железа  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

На меди основным продуктом коррозии является  $\text{Cu}_2\text{O}$ ; обнаруживают также соединения, содержащие сульфат-ионы и хлор-ионы, последние входят в нерастворимые продукты коррозии этого металла.

У кадмия продуктом коррозии является  $\text{CdCO}_3$ , в небольших количествах обнаруживают также сульфид –  $\text{CdS}$  и хлорид кадмия  $\text{CdCl}_2$ .

На поверхности цинка продуктом коррозии является гидроксид цинка, а также соединения сложного состава  $\text{ZnSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Продукт коррозии цинка  $\text{ZnSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  обнаруживают в любой климатической зоне, а при коррозии в приморской атмосфере – преимущественно  $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . У алюминия продукты коррозии отвечают окисному соединению.

Электрохимическую характеристику коррозии металлов иногда рассматривают с помощью коррозионной поляризационной диаграммы. Это можно сделать, если скорости процессов на поверхности измерять плотностями тока. Продукты коррозии влияют на скорости индивидуальных электрохимических анодных и катодных реакций. Если ток катодных реакций превышает критический ток анодных процессов, некоторые металлы могут переходить в пассивное состояние. Из известных данных по коррозии можно сделать вывод, что



алюминий, цинк, медь и кадмий, корродируют в атмосферных условиях почти всегда со скоростями меньшими, чем железо; поэтому они могут быть использованы в качестве эффективных покрытий для защиты железа и многих сталей от атмосферной коррозии.

К числу факторов, оказывающих заметное влияние на разрушение металлов в контакте с атмосферой относят и биологический. Так, в условиях влажного тропического климата, кроме жестких параметров атмосферы проявляется наличие плесневых грибов, обладающих мощным комплексом ферментов, способных разрушать многие неметаллические покрытия<sup>56</sup>.

### ***СПОСОБЫ ИЗМЕРЕНИЯ СКОРОСТИ КОРРОЗИИ МЕТАЛЛОВ***

Чтобы успешно бороться с коррозией, нужно уметь рассчитывать ее скорость, т.е. определять, как быстро «продвигается» коррозионный процесс в данном металле во времени.

В случаях, когда коррозионный процесс протекает как общая коррозия, для оценки скорости коррозии можно использовать изменение количества металла в результате процесса, изменения количества реакционного агента (окислителя) или одного из продуктов коррозии во времени. Поскольку коррозионный процесс является гетерогенным, то соответствующие количественные характеристики должны быть отнесены к единице поверхности.

Оценки скорости коррозии называют показателями коррозии. Применяют массовый, объемный, глубинный и другие показатели коррозии.

*Массовый показатель* получают в результате определения изменения количества прокорродировавшего металла. В этом случае его называют «отрицательным» массовым показателем. Когда продукты коррозии прочно удерживаются на поверхности металла и вследствие этого происходит увеличение массы корродирующего образца металла, применяют «положительный» показатель коррозии.

*Объемный показатель* используют в тех случаях, когда продукты коррозии газообразны. Это может наблюдаться при кислотной коррозии металла, когда продуктом коррозии является

---

<sup>56</sup> Защита металлов, 1972, №1, с.62.

водород. Объемный показатель используют и тогда, когда газообразным является окислитель (например, кислород). Измеряя количество кислорода, расходуемого в коррозионном процессе, получают объемный показатель коррозии.

*Глубинный показатель* характеризует скорость проникновения коррозии в глубину металла. Получают его пересчетом массового или объемного показателя, а также непосредственно, измеряя изменение толщины деталей корродирующего оборудования.

Для характеристики коррозионной устойчивости металлов используется *десятибалльная шкала*, имеющая «обратный характер», т. е. десятый балл соответствует нестойким металлам, а первый балл – совершенно стойким металлам.

Оценка в десять баллов означает, что скорость коррозии металла в глубину достигает более 10 мм в год. Оценка в один балл соответствует скорости коррозии менее 0,001 мм в год и указывает на хорошую коррозионную устойчивость металла.

Стойкими к воздействию различных коррозионных сред являются благородные металлы: платина, золото. Они чаще всего характеризуются первым баллом коррозионной устойчивости. Достаточно устойчивыми (баллы 3, 4, 5) оказываются даже простые низколегированные стали (содержащие менее 2–3 % легирующих элементов) при контакте с концентрированной азотной или серной кислотой. Но при разбавлении этих кислот коррозионная устойчивость низколегированных сталей может снижаться до десятого балла. Этот пример показывает, что способность материалов сопротивляться коррозии следует рассматривать применительно к конкретным коррозионным условиям в отличие от способности сопротивляться механическим нагрузкам или протеканию электрического тока.

Для характеристики локальных видов коррозии используют *коэффициент равномерности коррозии*, представляющий собой отношение максимальной глубины разрушения к средней. Он всегда больше единицы и чем больше, тем более неравномерным является коррозионный процесс. Среднее значение глубины коррозионного разрушения можно определить одним из рассмотренных способов, а максимальное – с помощью металлографических или профилометрических измерений.

В практике используют еще и «физические» показатели коррозии<sup>57</sup>. Среди них различают: *прочностный* показатель, *омический* показатель, основанные на изменении механических или электрических свойств, показатель изменения магнитных свойств и другие. Физические показатели применяют для характеристики, например, скорости межкристаллитной коррозии и других видов локальной коррозии, когда изменение массы испытываемого образца металла может быть незначительным.

Для характеристики коррозионной устойчивости материала, защитной способности покрытия или эффективности выбранного средства защиты от воздействия внешней среды важно правильно выбрать показатели коррозии. Эту задачу можно решить, используя подходящие руководства, например, при оценке поведения химической аппаратуры можно обратиться к книгам, подготовленным проф. Сухотиным А.М.<sup>58</sup>.

### **ТЕХНОЛОГИИ ПРОТИВОКОРРОЗИОННОЙ ЗАЩИТЫ**

Выше были приведены сведения, которые могли убедить, что коррозия «съедает» большое количество металла, выводит из строя машины, аппараты, разнообразную технику, наносит огромный ущерб хозяйству. Вместе с тем коррозионная наука и передовая практика выработали целый ряд методов защиты металлов от коррозии. Специальные расчеты, проведенные экономистами и коррозиологами разных стран, показали, что в общем объеме коррозионных потерь существенную долю (от 10 до 45%) составляют так называемые «устраняемые» потери от коррозии. Это та их часть, которая может быть уменьшена, если принять все возможные в настоящее время меры защиты металлов от коррозии. Какой это огромный резерв! Для российского хозяйства полное использование современных методов защиты от коррозии может позволить экономить миллиарды рублей

---

<sup>57</sup> Эти показатели важны для диагностики коррозионных процессов и оценки отказов техники (Емелин М.И., Герасименко А.А. Защита машин от коррозии в условиях эксплуатации. М.: Машиностроение, 1980; Защита от коррозии, старения и биоповреждений машин, оборудования и сооружений. Справочник в 2-х томах/Под ред. Герасименко А.А. М.: Машиностроение. 1987.).

<sup>58</sup> Коррозия и защита химической аппаратуры. Справочное руководство/Под ред. Сухотина А.М. Т.1-Т.11. Л.: Химия. 1975.

ежегодно только на прямых расходах от коррозии. Вот почему так важно, чтобы все, кто заинтересован в рачительном ведении хозяйства и оптимальной эксплуатации металлоконструкций, как можно полнее представляли себе, какими мерами можно уменьшить коррозионные потери, продлить срок службы того или иного изделия из металла, повысить надежность его в работе.

Большая роль при выполнении проектных и конструкторских работ по защите от коррозии сооружений и оборудования принадлежит научно обоснованным техническим стандартам, обеспечивающим принятие оптимальных решений. В результате внедрения системы стандартов (ГОСТ, ASTM, DIN и др.) в ряде стран удалось значительно снизить потери от коррозии. Опыт показывает, что целесообразно дальнейшее совершенствование системы внутрифирменных стандартов, в том числе стандартов на коррозионные испытания, различные виды покрытий, электрохимическую защиту. Использование стандартов позволяет обеспечить существенное сокращение «устраимых» потерь от коррозии. Но остаются пока еще «неустраимые» потери, на которые можно воздействовать лишь, разрабатывая принципиально новые методы борьбы с коррозией. Уменьшения уровня «неустраимых» потерь можно достичь путем глубокого изучения процессов коррозии металлов. Исследовательские работы, направленные на изучение процессов коррозии, а также на систематизацию и классификацию явлений коррозии, должны подготовить условия дальнейшего совершенствования методов защиты металлов от коррозии, повышения их качества и эффективности. Тенденции в технологии противокоррозионной защиты изучают, используя метод фактографического прогнозирования, основанный на количественном анализе патентной информации<sup>59</sup>.

Условно методы защиты металлов от коррозии, которые разработали ученые и практики, классифицируют, используя в качестве признаков направление воздействия на процесс, степень активности защиты и др. К первой группе относятся методы, основанные на воздействии на металл или на коррозионную среду. Под воздействием на металл понимается его легирование, т. е. создание сплавов за счет введения таких компонентов, которые позволяют уменьшить скорость

---

<sup>59</sup> Защита металлов, 1983, №1, с.31.

его коррозионного разрушения. Приемы легирования разрабатывают на основе современной *теории антикоррозионного конструирования* сплавов.

В случае, когда коррозионная среда мало обновляется, из нее можно удалять коррозионные агенты или в нее можно вводить ингибиторы, обеспечивающие снижение скорости коррозии. Ингибиторы вводят в жидкости или в атмосферу, с которой контактируют металлические изделия.

Отдельную группу составляют методы, в основе которых лежит воздействие на границу металла с внешней средой, основанное на использовании покрытий или воздействии путем изменения потенциала. Сюда относят, в частности, анодную и катодную защиту. Часто для повышения эффективности различные методы противокоррозионной защиты комбинируют. Так, например, легирование используют в комбинации с ингибированием, защитные покрытия – в комбинации с катодной защитой. Такое комбинирование повышает эффективность защиты металла от коррозии.

При другом подходе методы защиты от коррозии классифицируют в соответствии со степенью их активности. Методы активной защиты обеспечивают устойчивое воспроизведение низкой скорости коррозии металла при различных внешних воздействиях. К этим методам относят коррозионно-стойкое легирование, обеспечивающее самопроизвольное воспроизведение коррозионной структуры, понижающей скорость коррозии, которая может возрасть при механических или других воздействиях на поверхность корродирующего металла. Аналогичные процессы формирования коррозионно-стойких структур происходят при применении электрохимических методов защиты. В отличие от этого, методы пассивной защиты сопряжены с необходимостью привлечения дополнительных затрат на восстановление защиты при ее нарушениях. Так, при разрушении лакокрасочных покрытий необходимо их восстанавливать, обновлять, чтобы уменьшить коррозионные разрушения металла. Комбинированные методы считаются наиболее эффективными. Например, когда комбинируют неметаллические покрытия (пассивная защита) и катодную электрохимическую защиту (активная защита), защита от коррозии становится более эффективной.

Так можно характеризовать в общих чертах приемы борьбы с коррозией металлов. Все методы снижения коррозионных потерь предпочтительно использовать в комплексе уже на стадии проектирования объекта или конструкции изделия<sup>60</sup>. В основе таких решений лежит системный подход к решению задачи. Одним из важнейших в числе учитываемых факторов должен быть выбор материалов и методов снижения коррозионных потерь. Рассмотрим некоторые из них подробнее. Прежде всего, рассмотрим коррозионную устойчивость наиболее распространенных металлов и принципы, которыми руководствуются при создании новых коррозионно-стойких материалов.

### ***КОРРОЗИОЛОГИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА МЕТАЛЛОВ И ПРИНЦИПЫ СОЗДАНИЯ НОВЫХ КОРРОЗИОННО-СТОЙКИХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ***

Проблема коррозии металлов, как известно, является частью более широкой проблемы конструкционных материалов<sup>61</sup>, а последние всегда были важнейшим элементом любой технологии. Именно поэтому целые исторические эпохи обозначены названиями наиболее прогрессивных конструкционных материалов – «каменный век», «бронзовый век», «век железа». В настоящее время преобладают конструкционные материалы на основе железа. Однако превалирующее значение железа и его сплавов начинает несколько снижаться в результате роста производства других металлов: алюминия<sup>62</sup>, хрома, никеля, магния, молибдена и титана. Многие из перечисленных и не указанных здесь металлов по разным причинам не являются самостоятельными конструкционными материалами, а лишь применяются как компоненты сплавов на основе других металлов или в качестве покрытий. В частности, хром и марганец из-за недостаточной пластичности, молибден – дефицитности, свинец, цинк и олово – из-за малой прочности, магний – недостаточной коррозионной стойкости и т.д. Некоторые из этих металлов используются также в качестве

---

<sup>60</sup> Плудек В. Защита от коррозии на стадии проектирования. М.: Мир.-1980.

<sup>61</sup> Томашов Н.Д. и др. Теория коррозии и коррозионно-стойкие конструкционные сплавы. М.: Металлургия. 1986.

<sup>62</sup> Герасимов В.В. Коррозия алюминия и его сплавов. М.: Металлургия. 1967.

покрытий на стальных деталях. Это относится в первую очередь к цинку, хрому и олову.

Значительная часть добываемого *цинка* используется для нанесения покрытий на стальные изделия, предназначенные для работы в атмосферных условиях или в воде. При этом цинковые покрытия в течение многих лет хорошо защищают основной металл от коррозии. Однако в условиях высокой влажности воздуха, при значительных колебаниях температуры, а также при контакте с морской водой цинковые покрытия оказываются недостаточно эффективными. Стальные оцинкованные изделия покрываются слоем *«белой ржавчины»*. В этих случаях, несмотря на сравнительно высокую стоимость, для защиты стальных изделий многие годы в прошлом столетии применяли кадмий, на поверхности которого формируется пленка продуктов коррозии, обладающая защитным действием. Для изделий, находящихся в морской воде, кадмирование считалось более эффективным методом, чем цинкование. Однако экологические соображения сделали необходимой замену кадмиевых покрытий<sup>63</sup> покрытиями сплавами, имеющими близкую защитную способность.

*Олово* при нагревании на воздухе окисляется, но оно устойчиво в воде, разбавленных серной и соляной кислотах, во многих пищевых средах. Однако повышение концентрации кислот увеличивает скорость коррозии этого металла. Продукты коррозии олова безвредны для человека, поэтому его широко используют для лужения жести, идущей на консервную тару. На эти цели расходуется до 40% всего добываемого в мире металла. Оловом покрывают также аппаратуру в пищевой и в некоторых случаях химической промышленности.

Благодаря наличию защитных пленок окислов и других соединений свинец характеризуется высокой стойкостью в воде, особенно в жесткой воде. За счет образования сульфатов и карбонатов свинца защитные свойства пленок усиливаются. Заторможенность реакции выделения водорода обуславливает устойчивость свинца в

---

<sup>63</sup> Кадмий относится к группе наиболее опасных канцерогенов. «Химический символ кадмия *Cd* курильщикам можно читать как аббревиатуру английского *Cancer disease* – раковое заболевание... К характерным *Cd* – болезням горожан относятся гипертония, ишемическая болезнь сердца, почечная недостаточность» (Соросовский образовательный журнал, 1998, № 9, с.39).

разбавленных серной и соляной кислотах. Устойчивость этого металла повышают также образующиеся малорастворимые продукты - хлорид и сульфат свинца ( $PbCl_2$  и  $PbSO_4$ ). Поэтому на сернокислотных заводах кожухи башен, змеевики холодильников и другие важные детали аппаратуры изготавливают из свинца или обкладывают листовым свинцом. При контакте с концентрированной серной кислотой свинец растворяется с образованием кислой соли –  $Pb(HSO_4)_2$ . Неустойчив и неприменим *свинец* в растворах азотной и уксусной кислот, в щелочах, особенно горячих, и в средах, содержащих органические кислоты. В этих случаях свинец образует растворимые соединения; их ядовитость не позволяет применять свинец для защиты изделий, используемых в пищевой, медицинской и фармацевтической промышленности. Возможность распыления свинца в окружающей среде вследствие его коррозии заметно влияет на экологическую ситуацию и делает необходимыми специальные меры по ограничению скорости эмиссии свинца в воздух, почву, водоемы.

Еще на заре развития цивилизации *медь* и сплавы ее с оловом человек использовал для изготовления орудий труда. Этот металл и его сплавы до сих пор применяются в качестве конструкционных материалов. Кроме того, медные сплавы идут на изготовление памятников искусства (вспомним «Медный всадник»!), имеющих различные оттенки в зависимости от условий коррозии и состава сплава. В присутствии влаги и двуокиси углерода поверхность изделий из меди и ее сплавов покрывается патиной – налетом гидрокарбоната меди  $(CuOH)_2CO_3$ .

*Латуни* (сплавы меди с цинком) применяют при изготовлении труб для конденсаторов, радиаторов, сантехприборов. Некоторые специальные латуни обладают высокой коррозионной стойкостью в морской воде и поэтому применяются в судостроении (адмиралтейская латунь). Медноникелевые сплавы (мельхиоры и нейзильберы), содержащие, кроме основных компонентов, в небольших количествах железо, марганец или цинк, благодаря стойкости в воде, в том числе и в морской, используются в судостроении и энергомашиностроении.

*Серебро* (обычно в виде сплавов с медью той или иной пробы) служит для изготовления ювелирных и бытовых изделий, монет, лабораторной посуды. Но, кроме того, серебром покрывают и изделия из других металлов, а также радиодетали в целях повышения



электропроводимости и устойчивости к коррозии. При контакте с чистым воздухом, даже влажным, и при повышенной температуре, серебро не окисляется. Почернение серебряных предметов связано с образованием на поверхности сульфида серебра  $Ag_2S$  черного цвета, возникающего вследствие взаимодействия с сероводородом, находящимся в воздухе, или при соприкосновении с пищевыми продуктами, содержащими соединения серы. Поэтому для покрытия рефлекторов вместо серебра, тускнеющего со временем, используют индий, очень стойкий в этих условиях, обеспечивающий стабильность коэффициента отражения.

*Золото* на воздухе не изменяется даже при сильном нагревании. Кислоты в отдельности не действуют на золото, но царская водка (смесь азотной и соляной кислот) легко его растворяет. Так же легко растворяется золото в цианидах, через которые продувают воздух, и хлорной воде. Интересно, что сильному разрушению золото подвергается при контакте с ртутью вследствие образования амальгамы.

*Платиновые металлы* малоактивны и весьма стойки к коррозионным воздействиям. Некоторые из них не растворяются не только в кислотах, но и в «царской водке». Поэтому платиновые металлы находят применение для особо коррозионно-стойких деталей химической аппаратуры. Например, платина используется для изготовления анодов в электролизерах в производствах надсерной кислоты, перхлоратов, перборатов и др., а также наряду с палладием при изготовлении химической лабораторной посуды. Из платиновых металлов наиболее коррозионно-стойки *иридий*. Не случайно из сплава платины с иридием (10%) изготовлены международные эталоны метра и килограмма.

По коррозионным свойствам очень близки к платиновым металлам ниобий и тантал. Они характеризуются исключительной кислотостойкостью: даже в «царской водке»<sup>64</sup> не растворяется защитная оксидная пленка на их поверхности. Но при механическом или каком-либо другом нарушении сплошности защитной пленки тантал взаимодействует с фтором, фтористым водородом и расплавами щелочей. *Ниобий* является основой или важнейшим компонентом

---

<sup>64</sup> В средах типа «царской водки», наряду с ниобием и танталом устойчивы хром, вольфрам и титан (Защита металлов, 1975, №5, с.602).

жаропрочных сплавов, применяемых при производстве деталей газовых турбин, реактивных двигателей, ракет. *Тантал* используют в химическом аппаратостроении для изготовления деталей, контактирующих с кислотами. Высокая тугоплавкость позволяет изготавливать из тантала тигли для плавки металлов. Особенной областью использования тантала является костная хирургия: исключительное свойство тантала не взаимодействовать с живыми тканями позволяет применять его для скрепления костей при переломах, протезировании черепа, зубов.

*Хром* не является конструкционным материалом, но он играет важную роль в антикоррозионной технике. Этот металл часто является обязательным компонентом при производстве нержавеющей и жаростойких сплавов, поверхностном легировании, а также применяется в качестве покрытия для изделий из стали и сплавов. Устойчивость хрома в атмосферных условиях очень высока. Это обусловлено его пассивностью, настолько глубокой, что металлический блеск поверхности хром сохраняет в течение многих лет контакта с атмосферным воздухом.

*Молибден* на воздухе устойчив, но при повышении температуры окисляется, образуя белый продукт. В соляной и разбавленной серной кислотах он нерастворим, однако в азотной и горячей серной кислотах растворяется. Большая часть добываемого молибдена расходуется на изготовление разнообразных специальных и нержавеющей сталей, которым он сообщает устойчивость против питтинговой коррозии.

*Никель и кобальт* нашли применение в технике в качестве основных, а чаще легирующих компонентов сплавов. В тех случаях, когда эти металлы являются основой, сплавы характеризуются высокой жаростойкостью. Эти сплавы никеля используют в современных турбинах и реактивных двигателях, где температура достигает 850–900°C. Сплавы на основе железа не выдерживают контакта с раскаленными газами при таких температурах. Важнейшими жаропрочными сплавами на основе никеля являются *нимоник*, *инконель*, *хастеллой*. Они содержат более 60 % никеля, 15–20 % хрома и другие компоненты. Жаропрочные и жаростойкие сплавы на основе кобальта стойки до 800–850°C. Это – *виталиум*, содержащий 65% кобальта, и *стеллит* (40–60% кобальта). Остальными компонентами этих сплавов являются хром, вольфрам и молибден.

Особыми свойствами обладает *монель* – *металл*, содержащий никель и 30% меди. Он превосходит по механическим свойствам никель, а по коррозионной стойкости мало ему уступает. Никелин и константан – тоже сплавы никеля с медью – характеризуются наряду с коррозионной стойкостью почти нулевым температурным коэффициентом электрического сопротивления. Поэтому они нашли применение в электроизмерительной технике. Инвар (сплав никеля с железом) используют в химическом машиностроении. У этого сплава почти нулевой температурный коэффициент расширения при нагревании до 100°C. *Платинит* (сплав никеля с железом) хорошо впаивается в стекло вместо платины, так как близок к некоторым стеклам по значению коэффициента расширения. Широко используется никель в качестве гальванопокрытия, что подробнее будет рассмотрено ниже.

*Железо* называют основой культуры и промышленности, одним из фундаментов цивилизации, самым главным металлом окружающей нас природы. И это не случайно: ведь объем всех добываемых металлов, вместе взятых, почти в двадцать раз меньше объема железа, идущего в промышленное производство. Железо относится к числу самых распространенных в природе элементов. Машиностроение, приборостроение, строительство, широко развернувшееся во всем мире, – ни одну отрасль промышленности нельзя представить себе без использования сплавов железа (сталей, чугунов). Но широкое внедрение железа в промышленность произошло все-таки относительно недавно: только на рубеже XVIII и XIX веков появился первый чугунный мост, спущено на воду первое железное судно, введены в действие первые железные дороги... То есть, сравнительно недавно было начато крупномасштабное использование железа, определившее темпы развития его производства.

Но вместе с ростом объемов используемого железа становились все ощутимее потери, порождавшиеся его коррозией. Имеются сведения, что в 19 столетии от коррозии погибала, чуть ли не половина всего добываемого железа. Вместе с ростом объемов производства железа совершенствовались и способы, позволявшие уменьшить его коррозионные потери, в частности, основанные на легировании железа присадками, обеспечивающими устойчивость к газовой, химической и электрохимической коррозии.

Низкая коррозионная стойкость железа обусловлена рядом причин; оно способно корродировать не только за счет кислородной, но и водородной деполяризации; продуктом электрохимической коррозии в жидкостях и во влажном воздухе является рыхлая ржавчина, не препятствующая дальнейшему окислению металла. Только при некоторых условиях коррозии железа, например, в концентрированных азотной, серной и плавиковой кислотах, а также в щелочах образуются защитные слои, обеспечивающие достаточно высокую его коррозионную стойкость.

Технические сплавы железа (стали и чугуны) содержат, кроме основного компонента - углерода, целый ряд примесей. Все они оказывают влияние на коррозионное поведение металла. Особенно сильно влияние серы, находящейся в сплавах железа в виде сульфидов  $FeS$  и  $MnS$ . В присутствии этих сульфидов скорость коррозии металла значительно возрастает. Это, в частности, связывают с тем, что сульфиды, разрушаясь при коррозии, образуют в электролите сероводород, являющийся ускорителем коррозии. Именно отсутствие серы в металле является, по мнению некоторых ученых, причиной необычно высокой устойчивости железных предметов античной культуры, дошедших до нас. Ведь в те времена выплавка железа производилась на древесном угле, что исключало загрязнение его серой. Правда, есть и другая причина, которая может объяснить хорошую сохранность железных предметов той поры: сернистый газ, так сильно влияющий на атмосферную коррозию железа, еще не загрязнял атмосферу в такой степени, как теперь, поскольку каменный уголь, содержащий много серы, еще не использовался в качестве топлива.

Для повышения коррозионной устойчивости при производстве сплавов на основе железа в них вводят дополнительные присадки хрома, никеля, кремния, алюминия и других металлов. Этот способ повышения коррозионной устойчивости называют коррозионно-стойким легированием.

*Коррозионно-стойкие стали* <sup>65</sup> бывают средне - и высоколегированные. Среди них наиболее распространены хромистые и

---

<sup>65</sup> Ульянин Е.А. Коррозионно- стойкие стали и сплавы. М.: Металлургия. 1980; Ульянин Е.А. и др. Коррозионно-стойкие сплавы на основе железа и никеля. М.: Металлургия. 1986.

хромоникелевые. Выбор добавок к сталям при коррозионно-стойком легировании не случаен. Он основывается на результатах исследования кинетики коррозии сталей в различных условиях, на основе которых разработаны соответствующие теории легирования. Рассмотрим некоторые принципы этих теорий применительно к условиям жаростойкого легирования и легирования для условий электрохимической коррозии.

Для уменьшения коррозионных потерь сплавов на железной основе при газовой коррозии прибегают к использованию защитных покрытий, изменению состава коррозионной среды. В каждом конкретном случае стараются учесть и провести также конструктивные и технологические мероприятия, снижающие скорость коррозии. Особый интерес представляет жаростойкое легирование, состоящее в подборе легирующих добавок, обеспечивающих снижение скорости коррозии конструкционного материала за счет защитных свойств оксидов этих добавок или благодаря появлению особой структуры смешанных оксидов основного и легирующего материалов. Такая структура образуется при попадании в оксид основного металла атомов легирующего компонента, способного окисляться и блокировать коррозионный процесс основного металла.

На основе разработанных *теорий жаростойкого легирования* сформулированы требования к легирующим добавкам, из которых следует, что оксид легирующей добавки должен обеспечивать формирование сплошных пленок оксидов. Кроме того, подвижность атомов легирующей добавки должна быть достаточной для образования оксида этой добавки на поверхности сплава. Он не должен образовывать легкоплавких веществ с оксидом основного металла и компонентами газовой смеси, чтобы сохраняться на поверхности. Всем перечисленным требованиям отвечают хром, кремний и алюминий. Они и используются в качестве легирующих добавок к железу. Хромистые стали X13, X17CЮ и немногие другие обладают высокой *жаростойкостью*, т. е. устойчивы к коррозии при взаимодействии с кислородом при высоких температурах. Сталь марки X13 содержит в своем составе хром (число 13 соответствует процентному содержанию хрома в сплаве). Сталь марки X17CЮ содержит, кроме хрома, также кремний и алюминий (С – кремний, Ю – алюминий).

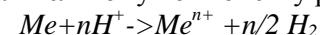
Чтобы при легировании достигалось повышение жаропрочности, в сплав вводят добавки, обеспечивающие фиксацию *аустенитной структуры* металла, так как аустенит (твердый раствор углерода в  $\gamma$ -железе) характеризуется наибольшей прочностью. Для сохранения аустенитной структуры в сплавы железа вводят никель, который вместе с хромом обеспечивает увеличение жаростойкости и жаропрочности. Одной из широко распространенных марок сталей (жаростойких и жаропрочных) является сталь X18H10. Часто ее обозначают просто 18–10. Ее состав: хрома 18%, никеля 10%, остальное железо и углерод. Это широко распространенная марка нержавеющей сталей.

Современная теория коррозионно-стойкого легирования, которой пользуются при создании коррозионно-стойких сплавов, основывается на достижениях электрохимической теории коррозии металлов. Для создания и совершенствования современных нержавеющей сталей большое значение имеет изучение индивидуального поведения железа, никеля и хрома в наиболее важных коррозионных средах, а на этой основе и коррозионно-электрохимического поведения твердых растворов этих металлов, установление механизма активного растворения и формирования на их поверхности пассивных слоев. Поскольку часто металлические компоненты сплавов (основные и легирующие) могут образовывать интерметаллиды (т. е. соединения нескольких металлов друг с другом), важное значение придается и изучению их коррозионного поведения. Скорости растворения высокоустойчивых нержавеющей сталей и сплавов обычно низки. Для их изучения были разработаны высокочувствительные и селективные приемы гаммаспектроскопии. Эти приемы позволили установить многие важные закономерности в коррозионном поведении железа и сталей. Так, было открыто (Флорианович Г.М.) явление *аномального растворения металлов*<sup>66</sup>, которое состоит в том, что в некоторых условиях растворение железа перестает подчиняться законам электрохимической кинетики: начиная с некоторого значения потенциала, скорость растворения не зависит от него. Это означает, что растворение может осуществляться не только по электрохимическому, но одновременно и по химическому механизму,

---

<sup>66</sup> Защита металлов, 1965, №1, с.7.

то есть путем непосредственной передачи электронов от атомов металла к окислительному компоненту раствора:



Скорость такого взаимодействия металла со средой увеличивается с ростом ее кислотности и температуры. Обнаруженный первоначально для железа, хрома и хромистых сталей, этот эффект был показан для никеля, кобальта, а также в ряде других случаев.

Для создания коррозионно-стойких сплавов, обеспечивающих надежную работу оборудования, машин, химических реакторов, большое значение имеет развитие исследований растворения отдельных компонентов сплавов как металлических, так и неметаллических, раскрытие механизма влияния легирующих элементов на коррозионную стойкость сплавов в различных агрессивных средах. Вместе с тем необходимо считаться и с таким фактом, что состав и структура материала еще не определяют однозначно его коррозионную устойчивость: скорость коррозии зависит также от условий протекания процесса. Иногда незначительное изменение технологических параметров приводит к резкому изменению характера разрушения и скорости коррозии. Это является следствием одного из фундаментальных положений современной теории коррозии, состоящего в том, что коррозионное растворение металла является результатом одновременного и в значительной степени независимого протекания анодного окисления атомов металла и катодных реакций восстановления окислительных компонентов коррозионной среды<sup>67</sup>.

Влияние легирующих элементов на коррозионное поведение нержавеющих сталей следует рассматривать с учетом условий эксплуатации, которые определяют их коррозионное состояние. Как уже отмечалось, для металлов, способных переходить в пассивное состояние, к которым относятся основные компоненты нержавеющих сталей: железо, хром и никель, а также многие легирующие добавки, вводимые в них в меньших количествах, и их сплавов можно различать несколько коррозионных состояний: активное, пассивное, транспассивное, питтингообразование и др. (см. рис. 14). Один и тот же компонент сплава (стали) может влиять на скорость коррозии в одном

---

<sup>67</sup> Детальное рассмотрение применения этого принципа см. в работе Михайловского Ю.Н. и сотр. (Защита металлов, 1986, №6, с.922)

состоянии благоприятно, снижая ее, в другом – отрицательно, приводя к усилению растворения металла. Кроме того, и состав коррозионной среды может изменять соотношение эффектов от изменения концентрации легирующих элементов в сталях. Поэтому сравнение влияния компонентов нержавеющих сталей достаточно определенно может быть проведено только для конкретной коррозионной среды. Для количественной оценки влияния каждого компонента используют сопоставление значений токов, измеренных в определенных областях потенциалов поляризации сталей, имеющих разные количества компонентов в достаточно агрессивном электролите, например, в 1*н*. растворе  $H_2SO_4$ .

Из результатов проведенных измерений вытекает, что хром повышает способность к пассивации и коррозионную устойчивость стали в пассивном состоянии, а также устойчивость к питтинговой коррозии, но ухудшает стойкость в транспассивном состоянии, вызывая перепассивацию.

Никель положительно влияет на поведение нержавеющих сталей при коррозии в активном состоянии. То же характерно для меди. Молибден благоприятно влияет на все коррозионные характеристики нержавеющих сталей, однако, в сильно окислительных условиях склонен вызывать «перепассивацию» нержавеющих сталей, то есть увеличение скорости коррозии при высоких значениях потенциала сплава. Концентрации углерода и азота должны быть снижены до возможного предела, что позволяет предотвратить межкристаллитную коррозию сварных швов. Вместе с тем отмечаются условия, когда проявляются свойства азота как полезного легирующего элемента<sup>68</sup>.

Большую роль в коррозионном поведении сплавов играют неметаллические включения, интерметаллиды, скопления (сегрегации) некоторых компонентов на границах зерен и другие факторы. Особенно велико влияние на питтинговую коррозию сталей неметаллических включений, образованных с участием примеси серы – сульфидов и оксисульфидов различного состава<sup>69</sup>.

Применение рентгено-микроспектрального анализа и электронной микроскопии для исследования питтингообразования на

---

<sup>68</sup> Защита металлов, 1984, №5, с.675.

<sup>69</sup> Иллюстрация такого явления была приведена ранее на рис.2.



большом числе различных металлов и сплавов позволило установить, что образование питтингов происходит вблизи частиц неметаллических включений. Отсюда следует, что увеличение чистоты сталей и сплавов по примесям должно повышать их устойчивость по отношению к питтинговой коррозии. При этом установлено, что достаточно уменьшить вероятность образования только определенного вида неметаллических включений, чтобы снизить вероятность возникновения питтингов. Было обнаружено также, что вблизи частиц неметаллических включений скорость растворения металла повышена, и это может значительно увеличить скорость равномерного растворения сплавов в активной или пассивной областях. С этим нельзя не считаться, так как большинство технических металлов имеют загрязнения, обеспечивающие большую плотность неметаллических включений, выходящих на поверхность: для низколегированных и нержавеющей сталей значение этой плотности достигает 1000 и более на  $1 \text{ см}^2$ . Влияние неметаллических включений на коррозионно-электрохимическое поведение металлов может быть столь значительным, что механизмы коррозии, растворения и пассивации, разработанные на основе изучения поведения чистых металлов, могут оказаться непригодными для технических сталей.

Другим фактором, влияющим на коррозионно-электрохимическое поведение металлов, также обусловленным присутствием в металле примесей, является их сегрегация в межкристаллитных зонах. Она оказывает решающее влияние на развитие процессов, связанных со свойствами границ, так как при ничтожно малом содержании примеси концентрация ее в этих межкристаллитных зонах может быть весьма высокой и во много раз (иногда в сотни и тысячи раз) превышать среднюю объемную концентрацию примеси в металле. Скопления примесей на границах зерен в нержавеющей сталях являются, по крайней мере, одной из основных причин их межкристаллитной коррозии в сильно окислительных средах.

По широте применения в технике второе место занимают в настоящее время сплавы алюминия<sup>70</sup>, самого распространенного металла в земной коре. Результаты исследования его коррозионного

---

<sup>70</sup> Герасимов В.В. Коррозия алюминия и его сплавов. М., «Металлургия», 1967 г.

поведения в различных атмосферных условиях при высоком содержании сернистого газа, влажности, наличии хлоридов и др. показали, что по сравнению с другими техническими металлами он наиболее атмосферостоек <sup>71</sup>. Поэтому перспективные области использования алюминия и его сплавов это те, в которых атмосферостойкость его является решающим фактором. Так, сплавы алюминия благодаря их малой плотности ( $2,5\text{--}2,8 \text{ г/см}^3$ ) и высокой прочности (на единицу массы) нашли применение в ракетной технике, авиа-, авто-, судо- и приборостроении и многих других отраслях промышленности. В химическом аппаратостроении используют чистый алюминий в качестве защитного покрытия – в виде плакирующего слоя. В антикоррозионной технике алюминий находит применение при объемном легировании или алитировании сталей, т. е. поверхностном легировании алюминием. В химическом и энергетическом машиностроении атмосферостойкость алюминия также широко используется. Например, в теплообменниках мощных установок, работающих по режиму «сухого охлаждения», в которых содержится 3т алюминия на 1 МВт мощности. В автостроении – это радиаторы автомобилей, изготовление которых из алюминия способствует уменьшению общей массы автомобиля, удешевлению его производства. Выхлопные трубы из гомогенизированного и закаленного сплава алюминия с марганцем, оказались более легкими и долговечными по сравнению со стальными. Кроме того, алюминий благодаря высокой коррозионной стойкости в атмосфере нашел широкое применение для изготовления посуды и как тарный материал для пищевых продуктов. В США в год для изготовления различной тары расходуется около 70-100 тыс. т алюминиевой фольги, что составило 8–10 млрд. физических банок, формочек, лотков. Применение алюминия для этих целей экономично, обеспечивает высокое качество, удобство использования и привлекательный вид тары.

Следует, однако, учитывать, что алюминий и его сплавы устойчивы на воздухе благодаря оксидной пленке, имеющей высокие защитные свойства. Стоит нарушить эту пленку (например, амальгамированием при контакте с ртутью), и алюминий начинает с

---

<sup>71</sup> Синявский В.С. и др. Коррозия и защита алюминиевых сплавов. М., Металлургия, 1979, 224 с.

большой скоростью взаимодействовать с атмосферным кислородом или с водой. Систематическое разрушение защитной пленки на алюминии, например в результате обработки изделий щелочными моющими средствами, что нередко встречается в быту, может также резко снизить коррозионную стойкость этого металла, а главное, заметно ухудшить внешний вид изделия в результате развития коррозионного процесса. Следует считаться и с тем, что алюминий может попадать в организм человека, приводя к нежелательным последствиям. Это обстоятельство уже привело к тому, что в США более 3 млн таких больных.

Исключительно высокая устойчивость во многих средах: на воздухе, в морской воде, в разбавленной и концентрированной азотной кислоте, даже в «царской водке» – характерна для титана. Высокая жаростойкость и жаропрочность этого металла обуславливают его применение в самолето- и ракетостроении. Особенно перспективно применение титана и его сплавов в химической промышленности для работы в агрессивных средах, в судостроении, в установках обессоливания воды, в теплоэнергетике. Используются титан и его сплавы с кобальтом, хромом, вольфрамом и никелем в хирургическом протезировании и других областях медицины. В химической промышленности применение титана и его сплавов в качестве конструкционного материала аппаратуры особенно эффективно в условиях, когда коррозионная среда содержит хлориды. В деревообрабатывающей и бумагоделательной промышленности наиболее агрессивной стадией производства является отбеливание. Рабочая среда содержит хлор, имеет низкое значение  $pH$ . Для изготовления оборудования отбеливающих башен, фильтрующих систем используют титан или дорогие сплавы типа хастеллоя.

Рассматривая коррозионное поведение титана, следует отметить, что кислоты типа азотной и хромовой обеспечивают его пассивирование. Это сообщает ему высокую устойчивость в этих средах. В растворах неокислительных кислот типа серной и соляной скорость коррозии титана также невелика, однако она возрастает при повышении температуры и концентрации кислот. На кривых ток – потенциал, полученных при изучении анодного поведения титана в слабокислых, нейтральных и слабощелочных растворах, не удается наблюдать участок активного растворения, но он появляется при увеличении щелочности раствора (например, в 6 н. растворе  $NaOH$ ).

Повышение коррозионной устойчивости, т. е. пассивируемости, достигается при легировании титана добавками, на поверхности которых облегчено выделение водорода (например, платина, палладий), это обеспечивает самопроизвольное пассивирование за счет тока, генерируемого катодной реакцией. Такой прием повышения коррозионной устойчивости сплавов получил название *катодного легирования*.

Введение титана и его сплавов в современную практику должно иметь такое же большое значение для техники, как и начавшееся около 100 лет назад внедрение алюминия и его сплавов в промышленное производство.

Несмотря на то, что стоимость титановых сплавов еще высока, уже сейчас она соизмерима со стоимостью высоколегированных нержавеющей сталей и заметно ниже стоимости сплавов на основе никеля и меди. Нужно учитывать и то обстоятельство, что по мере совершенствования технологии и введения в строй более крупных мощностей по производству титана, наблюдается неуклонное снижение стоимости титана и его сплавов. Не последнюю роль играет и тот факт, что запасы титана на нашей планете достаточно велики, и это может благоприятно сказаться на использовании титана и его сплавов для снижения ущерба от коррозии металлов. Особое значение имеет применение титана в средах пищевой промышленности<sup>72</sup>.

### **УМЕНЬШЕНИЕ АГРЕССИВНОСТИ КОРРОЗИОННОЙ СРЕДЫ**

Одним из действенных средств уменьшения коррозионных потерь является воздействие на окружающую металл среду для снижения ее агрессивности. С этой целью применяют различные способы: удаление или снижение концентрации окислителей в коррозионной среде; удаление или снижение концентрации в ней активаторов (ускорителей) коррозии; введение в среду ингибиторов (замедлителей<sup>73</sup>) коррозии. Все эти способы уменьшения коррозионной

---

<sup>72</sup> Защита металлов, 1976, т.12, с.683.

<sup>73</sup> Розенфельд И.Л. Ингибиторы коррозии, М.: Химия, 1977; Решетников С.М.

Ингибиторы кислотной коррозии металлов. Л.:Химия, 1986; Иванов Е.С. Ингибиторы коррозии металлов в кислых средах. М.: Металлургия, 1986.

активности среды применяются как при химической коррозии, то есть при взаимодействии металла, например, с сухими газами при повышенных температурах, так и при электрохимической коррозии. В этом случае особенно многообразны возможности использования способов воздействия на коррозионную активность среды.

При электрохимической коррозии, как известно, окислителями могут быть растворенный в электролите кислород или ионы гидроксония. В некоторых случаях оказывается целесообразным частично или полностью удалить кислород из коррозионной среды или уменьшить концентрацию ионов гидроксония, то есть увеличить  $pH$  среды. Такое обескислороживание широко применяется в процессе подготовки воды на электростанциях, в котельных установках, отопительных системах и в других случаях.

Обескислороживание производят с помощью химических и физических методов, позволяющих снижать концентрацию кислорода в жидкой фазе до 0,02 мг/л. Химические методы обескислороживания обеспечивают его восстановление, а физические – десорбцию кислорода из воды при ее нагревании, вакуумировании или продувке инертными газами. В качестве химических поглотителей кислорода применяют сульфит натрия и гидразин.

Нагревание снижает растворимость кислорода в воде. На этом основана работа термических деаэраторов, являющихся одним из видов оборудования, часто используемых, например, при подготовке воды для питания паровых котлов. Вакуумные деаэраторы оказалось целесообразным использовать для снижения агрессивности воды, перекачиваемой по крупным водоводам (известен случай использования такой технологии противокоррозионной защиты водовода диаметром 750 мм и длиной 560 км).

Снижения концентрации ионов гидроксония (т. е. повышения  $pH$  коррозионной среды) достигают путем нейтрализации кислых коррозионных сред. Эта операция обеспечивает уменьшение скорости катодной реакции выделения водорода. Она применяется, в частности, при защите подземных сооружений (газо- и трубопроводов), находящихся в контакте с кислыми грунтами. В непосредственной близости с защищаемыми подземными сооружениями производят нейтрализацию грунта с помощью извести или щелочи.

Активаторами (ускорителями) электрохимической коррозии являются вещества, воздействующие на анодный или катодный процессы. Это галогенид-ионы  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$  и комплексообразователи (особенно цианиды). Галогенид - ионы часто приводят к возникновению локальной (питтинговой) коррозии; появление в коррозионной среде комплексообразователей уменьшает равновесный потенциал реакции ионизации металла и повышает вероятность его окисления. Так, золото, устойчивое во многих средах, в растворе, содержащем цианид-ионы, может растворяться за счет восстановления кислорода. Ускорителями катодных процессов являются вещества, легко окисляющиеся в растворе кислородом и так же легко восстанавливающиеся на поверхности корродирующего металла. Если эти вещества присутствуют в растворе в большой концентрации, то они существенно увеличивают скорость коррозии, так как при этом снимаются ограничения скорости катодной реакции, обусловленные небольшой скоростью диффузии кислорода в зону катодной реакции. Часто роль катодного ускорителя электрохимической коррозии выполняют ионы железа  $Fe^{3+}$ , которые присутствуют в растворе. На катодных участках поверхности металла эти ионы восстанавливаются до  $Fe^{2+}$ , потребляя электроны и, тем самым, облегчая окисление металла на анодных участках ( $Fe > Fe^{2+}$ ). Присутствующим в растворе кислородом ионы  $Fe^{2+}$  окисляются до  $Fe^{3+}$ . Эта реакция приводит к регенерации (воссозданию) катодного деполяризатора  $Fe^{3+}$  и к усилению коррозионного процесса.

Анализ многих случаев усиленной коррозии металлов показал, что вещества, активирующие и ускоряющие рассматриваемые процессы, могут быть удалены из коррозионной среды или использованы в меньших концентрациях без ущерба для функциональных свойств рабочих жидкостей. Так, в некоторых случаях используются хлоридные растворы, которые могут быть заменены сульфатными без изменения их функций. В то же время за счет такой замены удастся резко снизить скорость коррозии. Нужно считаться с тем, что снижение скорости коррозионных процессов этим путем осуществить невозможно, если изменение состава рабочего раствора ведет к нарушению его основного назначения. Поэтому необходимо использовать ингибиторы коррозии, введение которых в коррозионную среду позволяет значительно уменьшить скорость разнообразных электрохимических коррозионных процессов.

Роль ингибиторов в современной технике исключительно высока. В настоящее время многие процессы в технике не могли бы быть осуществлены без использования замедлителей (ингибиторов) коррозии металлов, вводимых в коррозионную среду в небольших дозах, часто не превышающих долей процента<sup>74</sup>. Эффективность других процессов в значительной мере зависит от степени торможения коррозионного процесса ингибиторами, то есть от природы и концентрации вещества (или смеси веществ), вводимых в коррозионную среду. Само существование целого ряда технологических процессов в промышленности стало возможным после того, как были найдены подходящие ингибиторы коррозии. Это, в частности, относится к разработке нефтяных месторождений, эксплуатация которых была невозможна из-за непомерных коррозионных потерь. Применявшиеся ранее процессы в технике приобрели с изобретением и внедрением в практику соответствующих ингибиторов коррозии новый облик, перешли в новую фазу своего развития. Теперь, вероятно, нет области техники, в которой нельзя было бы найти примеры эффективного использования ингибиторов. Число случаев такого их применения растет с каждым годом: в металлургии ингибиторы вводят в кислотные растворы, которые используют для удаления окалина с поверхности перерабатываемого проката; в энергетике – при химической очистке оборудования перед пуском и в процессе эксплуатации при удалении накипи<sup>75</sup>, нарушающей теплопередачу; в химической и нефтехимической промышленности – в системах охлаждения теплообменного оборудования, в машиностроении и приборостроении – при промежуточном межоперационном хранении полуфабрикатов и при консервации готовой продукции. Во многих других областях техники и хозяйства ингибиторы также находят

---

<sup>74</sup> Розенфельд И.Л., Персианцева В.П. Ингибиторы атмосферной коррозии. М.: Наука, 1985. –327 с.; Алцибеева А.И., Левин С.З. Ингибиторы коррозии металлов. Л.: Химия, 1968.-262с.

<sup>75</sup> Химические очистки теплоэнергетического оборудования. Вып.2/Под ред. Маргуловой Т.Х. М.: Энергия, 1978, 176с; Защита металлов, 1986,т.22,с.435; Газовая промышленность, 2003, № 4, с.79.

широкое применение<sup>76</sup>. В каждой области техники к ингибиторам предъявляется свой набор требований. Так, ингибиторы кислотной коррозии должны удовлетворять следующим требованиям: действовать при температуре до 95-105 °С, не замедлять стравливания окалина, без осадка растворяться в минеральных кислотах, сохранять свойства и не выпадать в осадок при накоплении в растворе продуктов травления, не разлагаться при кипячении, легко удаляться с поверхности металла при дальнейшей переработке, не препятствовать нанесению покрытий, не вызывать охрупчивания и растрескивания металла, не обладать токсическим действием или неприятным запахом<sup>77</sup>.

Установлено, что наибольший эффект при использовании ингибиторов коррозии (если не иметь в виду некоторых особых случаев) имеет место в нефтяной и газовой промышленности. Это связано с тем, что эксплуатация месторождений нефти и газа из-за быстрого выхода из строя подземного оборудования скважин и частых их ремонтов оказывается чрезвычайно дорогой, целесообразной только при применении эффективных ингибиторов коррозии для этих условий. По имеющимся оценкам экономическую эффективность применения ингибиторной защиты от коррозии можно выразить отношением 1/(7-10), где числитель – затраты на защиту, а знаменатель – экономия прямых и косвенных расходов, вызванных коррозией<sup>78</sup>.

Поскольку главным назначением ингибиторов является уменьшение скорости электрохимических коррозионных процессов, различают вещества, оказывающие тормозящее действие на одну из сопряженных электрохимических коррозионных реакций или на обе одновременно. В этих случаях ингибиторы называют анодными, катодными или смешанными. Важным оказывается деление ингибиторов по природе используемых веществ, поскольку это в значительной мере определяет механизм их ингибирующего действия и условия его проявления. Так, ингибиторы неорганической природы реже применяют в кислых средах, в которых эффективными

---

<sup>76</sup> Во всех случаях, конечно, должна быть проявлена забота о безопасных условиях их применения (О токсичности ингибиторов атмосферной коррозии см., например, Защита металлов, 2000, №1, с.96; Защита металлов, 1974, т.10, с.330).

<sup>77</sup> Защита металлов, 1984, №4, с.667.

<sup>78</sup> Защита металлов, 1985, №5, с.840.



оказываются органические вещества. Неорганические ингибиторы влияют, главным образом, на анодный процесс, в то время как органические ингибиторы – преимущественно на катодный.

Интересно, что кроме уменьшения скорости коррозии ингибиторы должны удовлетворять и другим требованиям, характер которых зависит от конкретных условий. Для наиболее эффективного применения ингибиторной защиты от коррозии очень важно установить, какая из отраслей промышленности более чем другие, нуждается в ингибиторах, где их применение принесет максимальную прибыль. Анализ показал, что на первое место следует поставить нефтяную и газовую промышленность (разведка, добыча, транспортировка, первичная обработка). Повсюду в мире происходит рост производства и применения ингибиторов; при этом существенно повысилась эффективность самих ингибиторов и значительно разнообразился их ассортимент. Все это привело к заметному снижению коррозионных потерь, продлены сроки службы металлических изделий, удалось сберечь от распыления огромные массы металлов.

Большую роль играют ингибиторы при горячей обработке стальных изделий в машиностроении и приборостроении (ковка, штамповка и т. п.). При этом на их поверхности образуется слой окалина, который должен удаляться травлением для того, чтобы можно было проводить последующие операции механической обработки. Для травления применяют растворы серной или соляной кислот, в которые вводят ингибиторы. Концентрации их могут изменяться от 1 до 20 г/л в зависимости от условий проведения операций. Введение этих добавок обеспечивает снижение расхода металла при травлении, а также уменьшает наводороживание металла<sup>79</sup>.

Широко применяются ингибиторы при защите от коррозии теплообменной аппаратуры и трубопроводов, соприкасающихся с охлаждающей водой, обычно используемой в замкнутом цикле в системе оборотного водоснабжения. Отсутствие сброса позволяет эффективно использовать ингибиторы, обеспечивающие защиту от коррозии, предотвращающие образование накипи и биологических обрастаний.

---

<sup>79</sup> Защита металлов, 1985, №2, с.297.

Для уменьшения коррозии оборудования и трубопроводов воду обрабатывают гексаметафосфатом, силикатами, хроматами, нитратами в отдельности или в комбинациях в зависимости от металлических материалов, использованных в оборудовании.

В системах охлаждения двигателей внутреннего сгорания, наряду с перечисленными веществами, применяют соединения бора, вольфраматы, молибдаты и бензоаты.

Применение ингибиторов в значительной мере влияет на уровень совершенства современных химических источников тока, так как коррозия сокращает срок службы и ухудшает электрические характеристики. Введение в электролит и (или) в активные массы химических источников тока уменьшает их саморазряд, продлевая сроки хранения<sup>80</sup>.

В разнообразной форме используют ингибиторы для временной защиты от коррозии изделий машиностроения. *Летучие ингибиторы*, переносимые на защищаемую поверхность изделия из пропитанной ими бумаги или специального пористого носителя, защищают металлические изделия в процессе их хранения. Среди них известны композиции, включающие, нитрит натрия и уротропин, нитрит натрия и карбамид, нитрит натрия и бензоат аммония, нитрит дициклогексиламина (НДА) и др.

Контактные ингибиторы наносятся на поверхность защищаемого металла в растворенном виде. После высыхания раствора тонкая пленка ингибитора также длительное время предотвращает разрушение металла. Для защиты стальных изделий используют, в частности, 25%-ный раствор нитрита натрия или загущенные растворы (введение натрийкарбоксиметилцеллюлозы) на основе нитрита натрия. Ингибитор НДА нашел применение для защиты систем с зоной периодического смачивания. В этом случае его вводят в раствор в комбинации с другими ингибиторами.

### ***КАТОДНАЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ ЗАЩИТА***

Этот метод является одним из старых методов защиты металлов от коррозии. Одна его разновидность – протекторная защита – применяется уже с 20-х годов XIX века, другая – катодная защита

---

<sup>80</sup> Защита металлов, 1981, №2, с.147; Защита металлов, 1985, №2, с. 292.

внешним током – с начала XX века (1913 г). С этого времени она называется электрохимической защитой<sup>81</sup>.

Сущность метода катодной защиты<sup>82</sup> состоит в том, что поверхность защищаемой конструкции, соприкасающуюся с электропроводящей коррозионной средой (морской или речной водой, влажным грунтом или технологическими жидкостями и т.д.), катодно поляризуют (рис.16), т. е. сдвигают потенциал защищаемой конструкции в сторону более низких значений. При этом скорость анодной реакции растворения металла снижается, следовательно, уменьшается скорость его коррозии.

В несильно агрессивных условиях в большинстве случаев уменьшение потенциала приводит обычно к соответствующему снижению скорости коррозии защищаемого металла. Однако в некоторых случаях бывает и так, что катодная поляризация не дает существенного снижения скорости коррозии. Установлено, что некоторые металлы и сплавы, в частности и нержавеющая сталь, содержащая 13% хрома, при катодной поляризации продолжает корродировать в растворе серной кислоты с большой скоростью. Аналогично ведут себя железо, марганец и другие металлы в целом ряде коррозионных сред.

Такие затруднения в применении катодной защиты возникают тогда, когда коррозия металла протекает одновременно по электрохимическому и по химическому механизмам. Но в большинстве случаев, особенно при контакте защищаемого металла с нейтральными растворами или грунтами, скоростью коррозии можно управлять, изменяя (уменьшая) его потенциал.

---

<sup>81</sup> Бекман В. Катодная защита. М. Металлургия. 1992, 176с.

<sup>82</sup> Стрижевский И.В. и др. Защита от коррозии металлических сооружений от коррозии. М.: Стройиздат, 1990.-303 с.; Стрижевский И.В. Подземная коррозия и методы защиты. М.: Металлургия, 1986.

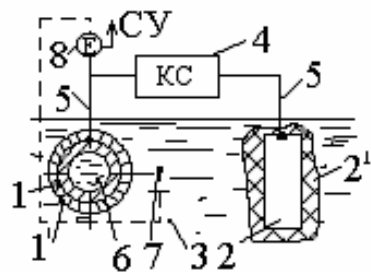


Рис. 16. Схема катодной электрохимической защиты подземного сооружения: 1- защищаемая конструкция; 2- анод; 2'- активизирующая засыпка; 3-коррозионная среда; 4- источник поляризующего тока (КС- катодная станция); 5 - электрические кабели; 6 - транспортируемый продукт (нефть, газ, вода и т.п.); 7- электрод сравнения; 8-прибор для измерения потенциала защищаемой конструкции; СУ-система управления.

Причина снижения скорости коррозии металла при катодной поляризации связана с тем, что при таком изменении потенциала происходит уменьшение скорости анодной реакции. Чем больше снижается анодный ток, тем выше степень катодной защиты. Поскольку это достигается увеличением пропускаемого катодного тока от внешнего источника (или протектора), то приходится заботиться об экономичности используемого режима катодной защиты.

Теперь рассмотрим технические приемы, с помощью которых удастся сместить потенциал защищаемого металла в катодную область, то есть осуществить катодную поляризацию. Одним из таких средств является использование протекторов, изготовленных из металлов или сплавов, имеющих в данной коррозионной среде потенциал значительно меньший, чем металл защищаемой конструкции. Протекторы присоединяют к защищаемой конструкции с помощью проводника, имеющего небольшое сопротивление. При взаимодействии протектора с коррозионной средой происходит его растворение, освобождающиеся электроны перетекают на защищаемую конструкцию, которая при этом катодно поляризуется. Применяя протекторы для защиты подземных сооружений, стремятся к созданию условий их стабильной работы. Для этого, устанавливая протекторы в грунт, засыпают их специальными активизирующими веществами,

исключающими возникновение на их поверхности защитных слоев, тормозящих растворение протектора.

Большое значение для эффективной работы протекторов имеет электропроводимость коррозионной среды. Если она низка – *радиус действия протектора* невелик. Нужно считаться также и с тем, что электропроводимость такой коррозионной среды, как грунт, может изменяться, например, из-за погодных условий, что будет приводить к изменению степени защиты конструкции с помощью протектора. Это делает катодную протекторную защиту нестабильной. Катодная защита промышленного оборудования, контактирующего с речной водой, ограничена низкой электропроводимостью воды. Протектор в этом случае имеет небольшое дальное действие. Преодолеть этот недостаток удастся применением металлизационных покрытий Al и Zn (толщиной 0,2-0,4 мм), обладающих протекторными свойствами<sup>83</sup>. Однако имеются в практике удачные примеры применения катодной защиты даже емкостей для хранения обессоленной питательной воды для паровых котлов, электропроводимость которой около 100 мкСм/см<sup>84</sup>.

Более надежную катодную защиту обеспечивает применение поляризации внешним током от специального источника, который вместе с различными дополнительными устройствами называют катодной станцией. Для соединения положительного полюса катодной станции с электропроводящей коррозионной средой необходимы аноды. Применяют стальные, графитовые, железокремневые (ферросилидовые) и другие аноды, в разной степени подверженные разрушению в процессе работы. В особо ответственных случаях, когда затруднена замена износившихся анодов или она обходится очень дорого, применяют титановые платинированные аноды, или аноды из других нерастворимых материалов.

Наиболее совершенные типы катодных станций представляют собой устройства, обеспечивающие автоматическое поддержание потенциала защищаемой конструкции на заданном уровне. Это позволит достигать высокой точности регулирования потенциала (до  $\pm 10$  мВ) независимо от изменяющихся условий и, кроме того, заметно

---

<sup>83</sup> Защита металлов, 1986, №2, с.265.

<sup>84</sup> Сухотин А.М. и др. Коррозионная стойкость оборудования химических производств: способы защиты оборудования от коррозии. Л.: Химия, 1987, 280с.

снизить расход электроэнергии по сравнению с неавтоматической станцией катодной защиты. В удалении от линий централизованного энергоснабжения, например при защите морских сооружений, в качестве источника поляризующего тока могут использоваться солнечные батареи<sup>85</sup>. В этом случае поляризация оказывается прерывистой с полусуточным циклом.

Выбор значения критерия электрохимической защиты производят на основе экспериментальных работ, выполняемых с использованием испытуемых материалов и коррозионной среды в максимальной степени соответствующей реальным условиям. При этом результаты экспериментальных измерений обычно представляются в координатах, позволяющих проводить линейную аппроксимацию получаемых экспериментальных данных. Пример таких измерений, и использования их результатов для выбора потенциала защиты приведен на рис.17. Эффективность катодной электрохимической защиты зависит от многих факторов. Важное значение при этом имеет обеспечение равномерности распределения потенциала по поверхности защищаемого объекта. Решение этой задачи связано с разработкой приемов расчета и моделирования электрических полей, токов и потенциалов в пространстве между объектом (будь то корпус судна<sup>86</sup> или подземный трубопровод<sup>87</sup>) и анодами. Задачи моделирования становятся особенно сложными, если защищаемый объект – это система многониточных трубопроводов с электрическими перемычками между ними<sup>88</sup> и изолирующими вставками.

Считается, что безопасная эксплуатация объектов газовой промышленности без нормально функционирующей электрохимической защиты невозможна. Накопление информации о системе электрохимической защиты, анализ и прогнозирование технического состояния магистральных газопроводов, осуществляются с помощью автоматизированной экспертно-аналитической системы,

---

<sup>85</sup> Защита металлов, 1981, №2, с.204.

<sup>86</sup> Защита металлов, 1972, т.8, №1, с.40.

<sup>87</sup> Защита металлов, 2003, №2, с.205.

<sup>88</sup> Защита металлов, 1986, №3, с.297.

которая обеспечивает оптимизацию работы средств электрохимической защиты и обеспечение безопасности промышленных объектов<sup>89</sup>.

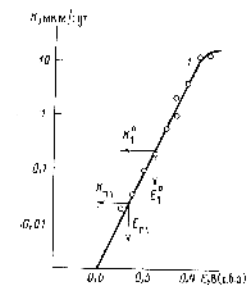


Рис. 17. Схема выбора критерия режима<sup>90</sup> катодной электрохимической защиты (защитного потенциала  $E$ ) для защиты подземного сооружения. ( $K$  - скорость коррозии).

### АНОДНАЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ ЗАЩИТА

Этот метод является сравнительно новым и своеобразным. Применение его возможно только в тех случаях, когда металл в условиях коррозии (то есть, при контакте с определенным электролитом при заданной температуре, скорости перемешивания и т. д.) при анодной поляризации от внешнего источника тока может быть переведен из активного состояния в пассивное за счет смещения его потенциала в область более положительных значений (см. рис. 14). В основе метода анодной защиты, так же как и в основе метода катодной защиты, лежит принцип управления скоростью коррозии металла за счет регулирования его потенциала при помощи внешнего электрического тока<sup>91</sup>.

В отличие от катодной защиты, при которой для уменьшения растворения потенциал металла смещают в обратном направлении,

<sup>89</sup> Газовая промышленность, 2003, № 11, с.94.

<sup>90</sup> Защита металлов, 1974, т.10, с.330

<sup>91</sup> Томашов Н.Д., Чернова Г.П. Пассивность и защита металлов от коррозии. М.: Наука, 1970, 206 с.; Кузуб В.С. Анодная защита технологического оборудования. М.: Металлургия, 1989.

смещение потенциала при анодной защите значительно больше, так как потенциал металла становится положительнее потенциала коррозии на 0,3–1,5 В (в зависимости от конкретных условий).

Большое значение в создании теоретических основ анодной защиты металлов имели исследования, благодаря которым анодная защита стала самостоятельным направлением электрохимической защиты, имеющим исключительное значение для борьбы с коррозией металлов в сильно агрессивных средах основной химической промышленности. Для этих условий использование катодной защиты затруднено, так как необходимо применять очень высокие плотности тока, что сопряжено с выделением больших количеств водорода, заполняющего аппаратуру и повышающего опасность взрыва. Кроме того, необходимость использования высоких плотностей тока приводит к неоправданно большому расходу электроэнергии на защиту. Сопоставление показателей расхода электроэнергии при нормальных режимах работы катодной и анодной защиты металлов показывает, что в первом случае расход электроэнергии бывает больше в 100–300 раз. Преимущественное применение анодной защиты для уменьшения коррозии химической аппаратуры связано еще и с тем, что при катодной поляризации, как уже упоминалось ранее, для ряда металлов наблюдается аномальная зависимость скорости растворения металла от потенциала за счет проявления химического механизма его растворения.

Основные цели, которые достигаются за счет снижения скорости коррозии металла при применении анодной защиты, заключаются в увеличении срока службы оборудования, упрощении его конструкции (можно пользоваться менее легированными, т.е. более дешевыми, сталями и отказаться от футеровки, т.е. обкладки кислотоупорным материалом). Повышается при этом и чистота химических продуктов в процессе их производства, хранения и транспортировки. В конкретных условиях применения анодной защиты могут преследоваться и другие цели, достижение которых основано на особенностях поведения электрохимической системы *«защищаемый металл – коррозионная среда»* при анодной поляризации. В частности, известно применение анодной защиты цистерн из стали типа 18–10 в 75%-ной фосфорной кислоте при повышенной температуре с целью предотвращения их взрывов, имевших место при применении



контактных уровнемеров. При анодной защите удалось уменьшить количество выделяющегося водорода, так как при защитном потенциале возможно практически полное подавление катодной реакции выделения водорода. Несмотря на относительную «молодость», метод анодной защиты находит все более широкое и эффективное применение в промышленности. Например, этот метод используется при защите углеродистых сталей в жидких минеральных удобрениях при их применении и транспортировке, автоклавов из углеродистой стали для щелочной варки целлюлозы, углеродистой и хромоникелевой сталей в высококонцентрированной серной кислоте взамен дорогостоящей футеровки, а также оборудования в средах на основе серной и фосфорной кислот в сульфопроизводстве, производстве гидроксиламинсульфата и т. д. В этих случаях скорость коррозионного процесса удается снизить в несколько тысяч раз. Экономический эффект от применения анодной защиты оказывается значительным, причем он достигается не только за счет сокращения расходов на изготовление или ремонт оборудования, но также, за счет повышения качества и чистоты товарных продуктов.

В практике применения анодной защиты имеются также случаи, когда анодную поляризацию металла используют не только для снижения скорости общей коррозии, но и для предотвращения некоторых видов локальной коррозии: межкристаллитной, ножевой, питтинговой, коррозионного растрескивания. Возможность применения анодной поляризации для уменьшения скорости этих видов локальной коррозии основана на том, что каждый из названных видов коррозии развивается в определенной области потенциалов. Поддержание потенциала защищаемой конструкции за пределами опасной области потенциалов исключает развитие межкристаллитного разрушения металла, рост питтингов или предотвращает возникновение коррозионных трещин. Уменьшение количества водорода, выделяющегося в коррозионном процессе при использовании анодной поляризации, способствует также предотвращению водородного растрескивания металла.

Казалось бы, при анодной поляризации скорость растворения металла должна возрастать, а не уменьшаться. Так оно на самом деле вначале и происходит: при увеличении плотности анодного тока растет скорость растворения металла и одновременно повышается его

потенциал. Однако при достижении некоторого значения потенциала на поверхности металлов начинает формироваться пассивирующий слой, и скорость растворения металла (скорость коррозии) уменьшается (см. рис. 14). Это соответствует переходу металла в пассивное состояние, которое может существовать в некотором интервале значений потенциала. Если значение потенциала металла выше, чем в области пассивации, обычно вновь скорость его растворения возрастает и наступает так называемое состояние перепассивации металла.

Таким образом, для анодной защиты может быть использована только некоторая промежуточная область значений потенциала металла в коррозионном растворе. Это делает обязательным измерение потенциала металла в процессе анодной защиты. Схема устройства, предназначенного для поддержания потенциала металла защищаемой конструкции в области пассивности, включает источник тока и вспомогательный электрод – катод (рис. 18). Вспомогательных электродов может быть установлено в защищаемом аппарате несколько. Их количество и размеры выбирают так, чтобы всю защищаемую поверхность можно было поляризовать, обеспечивая поддержание на ней потенциала, соответствующего области пассивности для защищаемого металла.

При выборе источника тока, обеспечивающего анодную поляризацию, исходят из возможного режима работы анодной защиты. Целесообразно различать три режима: первоначальную пассивацию, эксплуатационный режим и стационарный режим. Источник тока, включенный в схему анодной защиты, как правило, развивает мощность, необходимую только для поддержания потенциала в пассивной области при нормальной эксплуатации аппарата.

Ток, который может давать такой источник, только в 5–10 раз превышает ток при стационарном режиме поляризации металла в области пассивности. В период пуска системы анодной защиты необходимая плотность тока может быть значительно выше, чем в эксплуатационном режиме, так как обычно металл аппарата при контакте с агрессивной средой находится в активном состоянии. Для его пассивации нужно использовать весьма большую плотность тока (до  $100\text{--}200\text{ А/м}^2$ ).

Чтобы запассивировать сразу всю поверхность аппарата, нужен очень мощный специальный (дополнительный) пусковой источник тока.

Это вызывает неудобства, так как этот дополнительный источник должен только на короткое время подключаться к защищаемой конструкции, а затем, после перевода металла в пассивное состояние, вновь отключаться. Этих неудобств можно избежать, используя особые мероприятия по пуску системы анодной защиты, позволяющие обеспечивать пассивацию при использовании регулятора потенциала, применяемого в режиме нормальной эксплуатации. К числу таких особых мероприятий, снижающих пусковой ток, относят постепенное заполнение аппарата рабочим раствором, использование облегченного технологического режима в период пуска, введение в рабочую жидкость ингибиторов на период пуска системы анодной защиты и др.

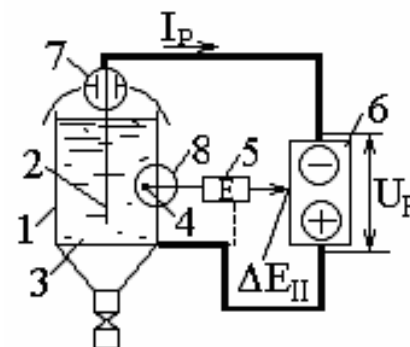


Рис. 18. Схема анодной электрохимической защиты химического аппарата: 1-защищаемая конструкция; 2-катод; 3-коррозионная среда; 4-электрод сравнения; 5-прибор для измерения потенциала  $E$  защищаемой конструкции; 6-источник поляризующего тока, 7,8-узлы герметичного ввода кабелей внутрь защищаемого объекта.

В режиме нормальной эксплуатации потенциал защищаемого металла в заданных пределах можно поддерживать путем периодической или непрерывной поляризации. Каждый из этих режимов имеет свои преимущества, недостатки и предпочтительную область использования.

Регулирование потенциала при непрерывной поляризации может давать уменьшение разности потенциалов  $E_2 - E_1$ , в которой происходит изменение потенциала защищаемого металла. Для такого регулирования потенциала используются специальные устройства, называемые станциями автоматической анодной защиты.

Для контроля потенциала защищаемой конструкции применяют выносные или погружные электроды сравнения. Преимуществом

первых является более высокая точность, так как они не находятся в контакте с технологическими средами, подверженными изменениям (состав, температура и др.), но вторые – более просты по конструкции. Несколько разновидностей погружных электродов сравнения (ртутно-сульфатный, хлорсеребряный, антегмитовый и др.) могут работать в довольно широком диапазоне температур (до 100°C) и давлении (до 10 атм) технологических сред.

Важное значение для надежной работы систем анодной защиты имеет правильный выбор материала для изготовления катодов, так как в ряде случаев недопустимо загрязнение технологических сред продуктами растворения катодного материала. Быстрое разрушение катодов снижает надежность работы системы анодной защиты, вызывает необходимость остановки аппарата и технологических линий для восстановления катодов. Поэтому иногда применяют даже дорогие платинированные катоды, чаще же катоды из молибденовой ленты, из ферросилида, хастеллоя, нержавеющей стали или меди. Для уменьшения расхода электроэнергии и для обеспечения более равномерного распределения тока по поверхности защищаемого металла важно правильно подобрать размеры, количество и расположение катодов внутри защищаемого аппарата, при этом площадь катодной поверхности выбирают равной 0,5–7% от защищаемой поверхности. При выборе положения катода может быть использовано математическое моделирование электрических полей<sup>92</sup>.

### **НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ ЗАЩИТНЫЕ ПОКРЫТИЯ**

Наряду с активными способами защиты металлов от коррозии (мы познакомились с ними в предыдущих разделах) существуют и пассивные методы<sup>93</sup>. К ним относятся покрытия, предназначенные для изоляции металла от непосредственного контакта с коррозионной средой, поэтому при выборе материалов для покрытий обычно останавливаются на значительно более стойких в коррозионной среде, чем защищаемый металл. В ряде случаев предъявляются и другие требования, например, стремятся к тому, чтобы покрытие было

---

<sup>92</sup> Защита металлов, 1986, №3, с.390.

<sup>93</sup> Сафрончик В.И. Защита подземных трубопроводов антикоррозионными покрытиями. Л., Стройиздат, 1977, 120 с.

недорогим и технологичным, позволяло решать задачи дизайна, т.е. удовлетворяло в отношении его декоративных свойств и т. д.

В арсенале современной промышленности имеются неметаллические покрытия, обладающие защитной способностью, которую можно регулировать в широком диапазоне в соответствии с требованиями условий эксплуатации, долговечности покрываемых деталей и с другими («некоррозионными») соображениями. На долю неметаллических покрытий приходится большая часть покрываемых поверхностей (свыше 80%) защищаемых металлов. Среди материалов, применяемых для неметаллических покрытий, – стекло, эмали, полимеры, лаки и краски. Однако лакокрасочные материалы применяют главным образом в условиях невысокой агрессивности, например, для защиты от атмосферной коррозии. Для защиты металлов от сильноагрессивных сред используют различного рода футеровки из коррозионно-стойких материалов или стеклянные покрытия, например, для облицовки стальных реакторов, емкостей для хранения, аппаратуры дистилляции, полимеризации, конденсации, а также для изготовления фитингов, клапанов, вспомогательных элементов, применяемых в химической, фармацевтической, нефтехимической и пищевой промышленности. В нефтяной промышленности освоено остеклование насосно-компрессорных труб, ведутся разработки составов стекломасс и различных устройств для осуществления остеклования. Познакомимся подробнее с некоторыми из неметаллических защитных покрытий<sup>94</sup>.

Лакокрасочные покрытия получают, используя сочетание разных материалов: пленкообразующих, наполнителей, растворителей, пластификаторов, пигментов, катализаторов. Основу покрытия составляют пленкообразующие вещества, в качестве которых широко применяют синтетические смолы (фенолформальдегидные, хлорвиниловые, акриловые и т. д.). Высыхание смол после нанесения на поверхность деталей происходит в естественных условиях или при нагревании. Твердость, термостойкость, механическую прочность

---

<sup>94</sup> В этом разделе не рассматриваются неметаллические конструкционные материалы, находящие широкое применение. К ним относятся, в частности, и полиэтиленовые трубы (СП 42-101-96. Проектирование и строительство газопроводов из полиэтиленовых труб диаметром до 300 мм. М.: ВНИИСТ, 1996, 201 с.).

сообщают лакокрасочным покрытиям пигменты, представляющие собой тонко измельченные (0,5–5 мкм) порошкообразные материалы, нерастворимые в пленкообразующих компонентах лакокрасочных материалов. К их числу относятся диоксид титана, оксид цинка, охра, свинцовой сурик, оксид хрома, алюминиевая пудра и т.д.

Лаки представляют собой растворы пленкообразующих веществ в легколетучих органических растворителях. Масляные краски получают путем добавления в олифы пигментов и других компонентов. Если пигменты введены в лаки, образуется эмаль.

Процесс нанесения лакокрасочного покрытия включает несколько этапов: подготовку поверхности к покрытию, грунтовку, обеспечивающую прочную связь покрытия с основой, нанесение промежуточного слоя с целью выравнивания поверхности и, наконец, покрытие поверхности лакокрасочным материалом.

Лакокрасочные покрытия по сравнению с металлическими имеют ряд преимуществ: способы нанесения их проще, поэтому методы более универсальны; при этом не происходит изменения свойств покрываемого металла, что очень важно в ряде случаев. Не последнее значение имеет и сравнительная простота восстановления поврежденного лакокрасочного покрытия.

Защитная способность покрытий зависит от многих факторов. К ним относится в первую очередь природа материалов, используемых для образования покрытия. Окрашенная сталь подвергается существенной коррозии лишь при условии постоянного подвода воды и кислорода к границе раздела пленки с металлом.

Водопроницаемость органических покрытий хорошо изучена и значение ее находится в пределах  $10^{-3}$ – $10^{-4}$  г·см<sup>-2</sup> /сутки. Кислородопроницаемость твердых или полностью отвердевших пленок однородной структуры обратно пропорциональна толщине пленки. С увеличением концентрации пигмента она снижается. Эффективно снижают диффузию кислорода оксид железа и слюда, очевидно, благодаря форме частиц. Повышение температуры значительно увеличивает кислородопроницаемость.

Сцепление (адгезия) покрытий во влажном состоянии, их водо- и кислородопроницаемость являются основными свойствами, определяющими, защитные свойства лакокрасочных систем.

На защитную способность покрытий может оказывать большое влияние пигментная часть. Некоторые пигменты могут обеспечивать пассивирование основы (хроматы цинка), другие (цинковая пыль) производить катодную поляризацию основы при проникновении влаги к границе покрытия и основы.

Полимерные покрытия используют для защиты от коррозии изделий, находящихся в контакте со многими агрессивными жидкостями, преимущественно при невысоких значениях температуры. Смолу наносят на поверхность в виде расплава или суспензии кистью, а также окунанием, напылением и т. д. После полимеризации формируется покрытие толщиной в несколько микрометров из полиэтилена, фторпласта, полистирола, полиизобутилена и др. Тонкие полимерные пленки получают из газовой фазы<sup>95</sup>. Другим способом нанесения пластмассовых покрытий является наклеивание или наваривание листов полимерных материалов на рабочие поверхности металлических изделий<sup>96</sup>. Такие же приемы используют при защите от коррозии внутренних поверхностей ванн гальванических линий, а также при гуммировании поверхности другой аппаратуры, работающей в контакте с кислотами. Эмалевые покрытия получают нанесением на металлическую поверхность неорганической стеклообразной композиции, состоящей из оксидов кремния, бора и др. Эмалированная аппаратура применяется как кислотостойкая. Эмалевые покрытия наносят, в частности, мокрым способом: взвесь порошка эмали в воде наносят на поверхность и подогревом при 850–900°C превращают в слой эмали.

Большую самостоятельную группу неметаллических покрытий составляют конверсионные покрытия, получаемые в результате взаимодействия защищаемого металла с обрабатывающей средой. В основе таких покрытий – соединения металла: оксидные, хроматные, фосфатные<sup>97</sup> и др. При формировании таких покрытий используют

---

<sup>95</sup> Ткачук Б.В., Колотыркин В.М. Получение тонких полимерных пленок из газовой фазы. М.: Химия, 1977; Защита металлов, 1984, №4, с.624.

<sup>96</sup> Получаемый таким способом на металлургических предприятиях материал называют *металлопластом*. Он сочетает в себе прочностные свойства стали с коррозионной устойчивостью наносимого на нее материала, например, поливинилхлорида. (Защита металлов, 1980, №3, с.367.).

<sup>97</sup> Хаин И.И. Теория и практика фосфатирования металлов. Л.: Химия, 1973, 310 с.

«мокрые» или «сухие» технологии. «Мокрые» технологии применяют, например, в гальванических линиях<sup>98</sup>. С помощью «сухих» технологий получают оксидные покрытия<sup>99</sup>, которые могут быть легированы, например, молибденом для повышения защитных характеристик покрытия<sup>100</sup>.

Качество коррозионно-стойких материалов с неметаллическими покрытиями заметно повышаются при комбинировании с металлическими и (или) конверсионными слоями. Примером является современный материал для изготовления кузовов автомобилей, представляющий собой оцинкованный стальной лист с полимерным покрытием, наносимым после изготовления кузова.

### ***МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ ЗАЩИТНЫЕ ПОКРЫТИЯ***

Металлические покрытия применяются для защиты от коррозии металлов<sup>101</sup>, находящихся в разных коррозионных условиях, особенно часто, для деталей, контактирующих с атмосферой. Это наиболее массовая область их использования, поэтому мы ограничимся рассмотрением защитных свойств металлических покрытий именно в этих условиях.

#### ***Способы нанесения металлических покрытий***

Металлопокрытия наносят разнообразными способами. Среди них есть традиционные, освоенные уже давно, используемые в течение многих десятилетий, и относительно новые, но уже показавшие свою перспективность. Старые способы совершенствуются, растет их производительность процессов нанесения, улучшается качество покрытий.

Среди традиционных способов в первую очередь следует назвать горячий, заключающийся в получении слоя металлопокрытия

---

<sup>98</sup> Защита металлов, 1986, т.22, с.440; Томашов Н.Д. и др. Толстослойное анодирование алюминия и его сплавов. М.: Машиностроение, 1968, 154 с.; Юнг Л. Анодные оксидные пленки. Л.: Энергия, 1967. 232 с.

<sup>99</sup> Гладкова Е.Н. Теоретические основы и технология паротермического оксидирования. Саратов. Изд-во Саратовск. гос. ун-та. 1973, 97 с.

<sup>100</sup> Защита металлов, 1985, №2, с.284.

<sup>101</sup> Картер В.И. Металлические противокоррозионные покрытия. Л.: Судостроение. 1980.



путем погружения защищаемой детали в расплавленный металл, который образует покрытие. Этот способ используют для покрытия готовых изделий, но особенно эффективно его применение в процессе производства полуфабриката, например, проката стальных труб<sup>102</sup>, листа, ленты. В этом случае небольшое удорожание металлургической продукции при нанесении покрытия в процессе производства компенсируется затем у потребителя за счет существенного повышения коррозионной устойчивости изделий. Применение на металлургических агрегатах непрерывного горячего цинкования средств струйного регулирования толщины покрытия («воздушные ножи») позволяет получать тонкие покрытия 6-10 мкм, что делает способ получения коррозионно-стойкого материала весьма экономичным<sup>103</sup>.

*Металлизационные* покрытия образуются напылением (набрызгиванием) жидкого металла на поверхность защищаемого металлического изделия<sup>104</sup>. Этот способ является одной из разновидностей метода горячего покрытия, так как покрывающий металл расплавляют электрической дугой или газовым пламенем, и в виде капель расплавленного металла воздушным потоком переносят на поверхность защищаемого металла. Для нанесения таких покрытий используют также плазменные горелки, позволяющие получать *плазменные* покрытия<sup>105</sup> (толщиной 300-500 мкм).

Особую группу защитных покрытий составляют *термодиффузионные* покрытия, образующиеся в результате диффузионного насыщения поверхностного слоя металла другими металлами или неметаллами, при этом повышается коррозионная устойчивость вследствие легирования тонкого поверхностного слоя металла на детали. Известны довольно многочисленные разновидности термодиффузионных покрытий, которые отличаются используемыми

---

<sup>102</sup> Бакалюк Я.Х., Проскуркин Е.В. Трубы с металлическими противокоррозионными покрытиями. М.: Металлургия, 1985, 200 с.

<sup>103</sup> Защита металлов, 1984, №4, с.667.

<sup>104</sup> Аллюминиевые покрытия, наносимые методом погружения в расплав и металлизацией оказываются особенно эффективными для защиты конструкций из сталей в атмосфере химических заводов (Защита металлов, 1985, №5, с.840).

<sup>105</sup> Защита металлов, 1975, №2, с.205; Кудинов В.В. Плазменные покрытия. М., «Наука», 1977, 184.

для легирования веществами, определяющими их название <sup>106</sup> . Например, если поверхностный слой насыщается алюминием – процесс называют *термоалитированием*; кремнием – *термосилицированием*; хромом – *термохромированием* и т.д.

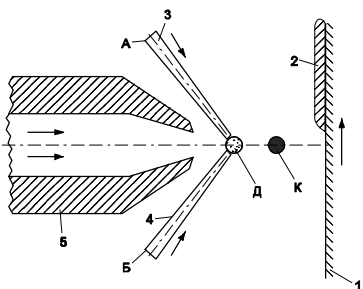


Рис. 19. Схема нанесения металлизационных покрытий образующихся напылением (набрызгиванием) жидкого металла на поверхность защищаемого металлического изделия: 1-пokrываемая конструкция; 2-нанесенное покрытие; 3,4 –проволочные электроды, подаваемые в зону горения дуги Д, 5-сопло, направляющее поток газа, переносящего капли (К) расплавленного металла на поверхность 1.

В качестве веществ для насыщения выбираются такие, которые удовлетворяют условиям коррозионно-стойкого легирования. Например, при защите от газовой коррозии при термодиффузионном насыщении создаются условия для образования в поверхностном слое жаростойкого сплава. Для проведения операции термодиффузионного покрытия используют газообразные соединения тех металлов, которыми необходимо насыщать поверхностный слой изделия. При образовании термодиффузионного покрытия на стали в поверхностном слое происходит обменная реакция с железом, в результате которой образуются атомы металлов, диффундирующие в поверхностный слой защищаемого металла. Атомы, образующие защитный слой металла, могут выделяться также вследствие термического разложения его неустойчивого соединения, например, карбонила («карбонильные покрытия» <sup>107</sup> ). Для проведения операции термодиффузионного покрытия используют наряду с газофазным и твердофазный процесс,

<sup>106</sup> Ляхович Л.С. и др. Многокомпонентные диффузионные покрытия. Минск: Наука и техника, 1974, 288 с.; Похмурский В.И. и др. Повышение долговечности деталей машин с помощью диффузионных покрытий. Киев: Наук. Думка, 1980, 188 с.; Защита металлов, 1986, т.22, с.455.

<sup>107</sup> Защита металлов, 1976, №1, с.96.

одной из разновидностей которого является алитирование с применением паст<sup>108</sup>.

В некоторых отраслях промышленности, например в химическом аппаратостроении, в качестве конструкционных материалов находят применение *биметаллы*, получаемые методом совместного прокатывания листа (полосы) основного металла и металла покрытия. Такой способ называют *плакированием*. Обычно относительно тонкий плакирующий слой обеспечивает коррозионную устойчивость конструкционного материала, а основной слой обеспечивает физико – механические свойства (например, прочность, упругость и т.п.)<sup>109</sup>. Например, для изготовления консервной тары применяют сталь, плакированную алюминием<sup>110</sup>. При толщине листа из стали 08кп порядка 1 мм толщина плакирующего алюминиевого слоя может быть от 20 до 120 мкм. Алюминиевые покрытия наносят также на магниевые сплавы МА8 методом *вакуумной металлизации* (толщиной более 40 мкм) при изготовлении деталей из магниевых сплавов в приборостроении, авиационной и автомобильной промышленности<sup>111</sup>. Технологии вакуумных покрытий имеют ряд разновидностей (ионное осаждение, термическое напыление и катодное осаждение), выбор которых определяется природой покрываемого материала, геометрией детали и другими факторами<sup>112</sup>.

При изготовлении сложных по конструкции аппаратов находит применение метод плакирования взрывом. Он используется для повышения коррозионной стойкости и жаростойкости рабочих поверхностей сосудов давления, различных аппаратов и трубопроводов путем нанесения тонкослойного покрытия золотом, платиной, танталом, титаном, цирконием, специальными сталями, свинцом или сплавами никеля. Толщина покрытий, получаемых таким способом, составляет до 1–4 мм при толщине стенки основы – 10–400 мм. Использование

---

<sup>108</sup> Защита металлов, 1984, №5, с.787.

<sup>109</sup> Защита металлов, 1976, т.12, с.696.

<sup>110</sup> Защита металлов, 1975, №2, с.188.

<sup>111</sup> Защита металлов, 1972, №1, с.108.

<sup>112</sup> Защита металлов, 1977, №6, с.649; Защита металлов, 1980, №3, с.318; Ройх И.Л. и др. Нанесение защитных покрытий в вакууме, М., «Машиностроение», 1976; Пономаренко и др. Металлизация сталей и сплавов в вакууме. Киев, «Техника», 1974.

энергии взрыва, характеризующегося кратковременно действующим высоким давлением на применяемые материалы, позволяет прочно соединять металлы, которые другими известными способами не соединяются. Плакирование взрывом характеризуется значительной экономией материалов и высокой производительностью.

Энергия взрыва используется для нанесения металлических покрытий еще и в другой неожиданной форме. Для металлизации используют проволочки круглого сечения определенного диаметра и длины, через которые пропускают мощный импульс тока, приводящий к их взрывообразному разрушению.

Интересным способом получения металлических покрытий является механический. Его применяют для деталей, находящихся в условиях действия механических напряжений (заклепки, болты, гайки, шайбы, пружины, шурупы и т. п.). Для таких деталей серьезную опасность может представлять проникновение водорода внутрь металла, сопровождающее многие процессы гальванотехники. Покрытие механическим способом заключается в том, что обезжиренные стальные изделия загружают в барабан вместе со стеклянными шариками (диаметр 0,2–5,5 мм), порошком наносимого металла и химическим реагентом – активатором процесса. Барабан заполняют инертной массой и вращают в течение 15–20 мин. Получаемые таким способом покрытия имеют высокую прочность сцепления с основой, высокую плотность и по защитной способности они лучше, чем горячие покрытия цинком и сплавом олово – цинк.

Известен также способ *трибогальванического* нанесения покрытий. Он позволяет осуществлять бестоковое локальное осаждение металлопокрытий, например цинка, на электроположительную основу (сталь, медь). Металлические покрытия на заготовках из металлов с достаточно высокой температурой плавления получают также методами высокотемпературной электрохимии<sup>113</sup>. Например, для осаждения на меди и стали плотных равномерных и пластичных титановых покрытий толщиной около 50 мкм может быть применен расплав  $KF+LiF+K_2TiF_6$

---

<sup>113</sup> Барабошкин А.Н. Электрокристаллизация металлов из расплавленных солей. М.: Наука, 1976, 276 с.

(10%). При температуре  $750^{\circ}\text{C}$  и плотности тока  $40 \text{ A/дм}^2$  такое покрытие можно получить за  $6 \text{ с}^{114}$ .

### ***Гальванические покрытия***

Рядом преимуществ отличается использование *гальванического* способа нанесения металлопокрытий, осуществляемого за счет электролиза водных<sup>115</sup> и неводных растворов, а также расплавов<sup>116</sup>.

Металлические покрытия формируются на металлической поверхности детали, подключенной в электрическую цепь в качестве катода. Для нанесения гальванических покрытий применяют оборудование, позволяющее производить обработку деталей насыпью, например в барабанных или колокольных ваннах (рис.20). Так, в частности, обрабатывают метизы (болты, гайки, винты, шурупы и т.п. крепежные детали).

Более сложные и прецизионные детали обрабатывают в гальванических ваннах, монтируя детали на специальных приспособлениях: подвесах и оправках (рис. 21). С помощью специальных контактов к покрываемым деталям, загруженным в электролит, подводится электрический ток, обеспечивающий формирование металлического покрытия. Гальванические покрытия наносят также на металлический прокат в условиях металлургических производств<sup>117</sup>.

---

<sup>114</sup> Защита металлов, 1981, №1, с.125.

<sup>115</sup> Кудрявцев Н.Т. Электролитические покрытия металлами. М.:Химия,1979; Каданер Л.И. Гальваностегия. Киев: Техника,1964; Грилихес С.Я.,Тихонов К.И. Электрохимические и химические покрытия. Теория и практика. Л.:Химия,1990; Гальванические покрытия в машиностроении. Справочник. В 2-х томах/Под ред. Шлугера М.А.-М.:Машиностроение,1985; Мельников П.С. Справочник по гальванопокрытиям в машиностроении. М.: Машиностроение. 1979; Бородин И.Н. Порошковая гальванотехника. М.: Машиностроение, 1990; Вирбилис С. Гальванотехника для мастеров. М.: Металлургия, 1990; ГОСТ 9.305-84 Покрытия металлические и неметаллические неорганические. Операции технологических процессов получения покрытий. М.: 1985.

<sup>116</sup> Делимарский Ю.К. Теоретические основы электролиза ионных расплавов. М.:Металлургия,1986.

<sup>117</sup> Например, таким способом производят гальванически освинцованный лист для бензобаков автомобилей (Защита металлов, 2004, №1, с.90).

Роль гальванотехники в системе защиты от коррозии значительна, и гальванотехника является одним из самых мощных способов повышения долговечности и качества, улучшения внешнего вида самых разнообразных деталей машин и приборов.

Она возникла в первой половине XIX века. Начало широкого промышленного применения ее приходится на более позднее время. Оно было связано с быстрым развитием промышленности в период 1920–1940-х годов и вызвано необходимостью повышения коррозионной стойкости разнообразных изделий. Еще более бурное развитие гальванотехники происходило в 1950–1960-е годы. В это время по темпам прогресса гальванотехника опережала почти все новейшие области техники.

В современном понимании гальванотехника представляет собой широкий спектр процессов электроосаждения металлов и сплавов<sup>118</sup> для получения покрытий; химические покрытия<sup>119</sup>, включая металлизацию пластмасс, полупроводников, изоляторов; гальванопластику; конверсионные покрытия, то есть пассивирование, включая анодизацию и оксидирование таких металлов, как алюминий, магний, ниобий, титан и их сплавы; процессы хромирования, фосфатирования и др. Заметно широкое применение находят и процессы электрохимического и химического полирования деталей и покрытий<sup>120</sup>.

К гальванотехнике относят также процессы очистки поверхности и подготовки ее к операциям собственно гальванических и химических покрытий, а также процессы электрохимического и химического полирования металлов и др. Гальванотехнику используют для решения задач защиты от коррозии разнообразных деталей изделий машиностроительных и приборостроительных отраслей современного производства. Поэтому гальванотехнику относят к числу весьма специализированных, но межотраслевых способов производства.

---

<sup>118</sup> Соросовский образовательный журнал, 2001, №6, с.42.

<sup>119</sup> Соросовский образовательный журнал, 2000, №11, с.57.

<sup>120</sup> Грилихес С.Я. Электрохимическое и химическое полирование. Л.: Машиностроение, 1987.

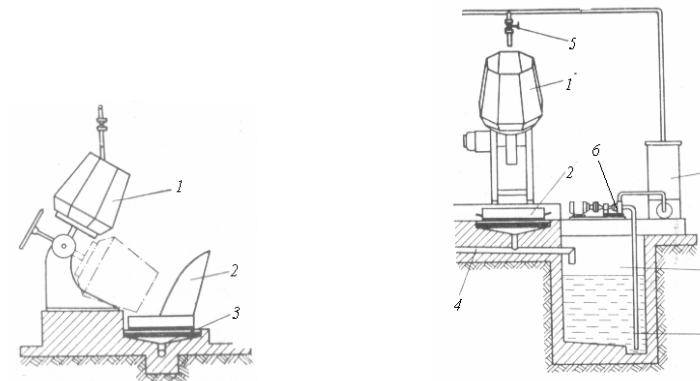
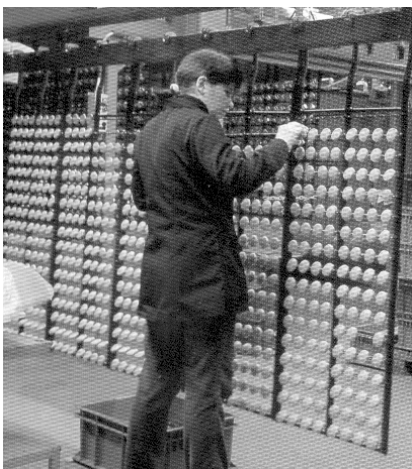


Рис. 20. Колокольная ванна для нанесения гальванических покрытий на детали, обрабатываемые насыпью.

К операциям и технологическим процессам гальванотехники («гальваники») относят *цинкование, меднение, никелирование, хромирование*, и др. В современном производстве используют технологии, позволяющие получать покрытия, имеющие блестящие поверхности непосредственно после гальванической операции. При использовании новых электролитов и технологических процессов не требуется проведение трудоемкой операции полирования слоя гальванически осажденного покрытия, как это приходилось делать раньше. Разработаны составы электролитов для гальванических ванн, обеспечивающие электроосаждение покрытий, обладающих свойствами выравнивать микрорельеф поверхности, уменьшать шероховатость электроосажденной поверхности по сравнению с исходной.

Это особенно важно для получения защитно-декоративных покрытий, применяемых для видовых поверхностей деталей машин и приборов, таких, например, как бамперы, колесные колпаки и другие детали отделки современных легковых автомобилей. На такие детали автомобилей наносят многослойные гальванические покрытия, включающие медные, никелевые и хромовые слои. Усовершенствование таких покрытий позволило значительно увеличить их защитную способность. Так, применение двухслойного никелирования с использованием двух ванн с электролитами разного

состава позволяет повысить защитную способность многослойного покрытия в два-три раза (при неизменном общем расходе никеля на покрытие изделия). Использование последовательно трех разных гальванических ванн для получения никелевого покрытия может обеспечивать четырех – шестикратное повышение защитной способности многослойных покрытий. Пример одного из таких многослойных покрытий показан на рис. 22.



*Рис. 21. Гальванический цех.  
Монтаж деталей на подвески для  
нанесения гальванических  
покрытий.*

Для повышения степени защиты металлоизделий многослойными металлическими покрытиями<sup>121</sup> применяют процессы блестящего никелирования, включающего нанесение тонкого (около 2–3 мкм) слоя никеля с большим количеством непроводящих частичек очень малых размеров. После осаждения хромового покрытия на такой слой никеля в хромовом слое образуется большое количество (десятки и сотни тысяч на квадратный сантиметр покрытой поверхности) мельчайших пор, пронизывающих хром. Такая микропористость хрома оказывается полезной: она позволяет воздействовать на коррозионный

---

<sup>121</sup> Предложено трехслойное покрытие «никель15-олово15-никель10» для условий морских тропиков (Защита металлов, 1973, №3, с.282.)

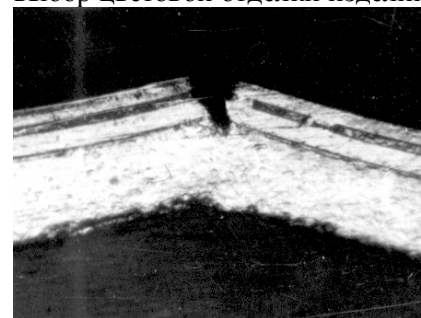


процесс, уменьшая скорость проникновения коррозионных очагов к защищаемому металлу. Оптимальной считается микропористость хромового слоя, составляющая 10–20 тыс. *пор/см<sup>2</sup>*.

Заметные усовершенствования наблюдались также в технологии хромирования. Разработанные процессы микропористого и микротрещиноватого хромирования, а также многослойные хромовые покрытия позволяют увеличить продолжительность службы защищаемых стальных изделий без появления на их поверхности продуктов коррозии защищаемого металла. Были освоены промышленностью процессы получения черных хромовых покрытий для отделки автомобилей и некоторых видов приборов.

Значительные усовершенствования сделаны в технологии однослойных покрытий и, в первую очередь, наиболее массового из них, процесса цинкования. Увеличилась производительность, осадки получаются блестящими, пассивирующие слои на их поверхности имеют большую надежность, вместе с тем теперь имеется широкий выбор среди разнообразных оттенков цветовой отделки при пассивации (*постгальваническая отделка*).

Процессы нанесения конверсионных покрытий, особенно анодирование, позволяют обеспечить не только более высокую защитную способность анодных оксидных пленок на алюминии, его сплавах и других металлах, но и предложить дизайнерам широкий выбор цветовой отделки изделий из этих металлов.



*Рис. 22. Поперечное сечение многослойного покрытия медь – трехслойный никель – хром. Увеличение 200.*

Одной из тенденций развития гальванотехники была разработка электролитов, не содержащих цианидных соединений, ранее широко использовавшихся для приготовления электролитов и создания на этой

основе технологических процессов, не связанных с применением таких сильно ядовитых веществ. Для цинкования все чаще применяют щелочные цинкаты электролиты с различными добавками, а также слабокислые электролиты, почти не уступающие лучшим цианистым растворам.

Несмотря на то, что в последние годы появилось много новых способов нанесения металлических покрытий, считается, что гальванические методы еще долгие годы будут доминирующими в промышленности.

После ознакомления с ролью этой межотраслевой области техники в общей системе мероприятий по борьбе с коррозией металлов целесообразно более подробно познакомиться с коррозионным поведением гальванических покрытий. Это даст возможность охарактеризовать их защитную способность.

### ***Коррозионное поведение гальванических покрытий***

Принято делить гальванические покрытия на катодные и анодные. Однако деление это не является абсолютным и в значительной мере условно, так как в зависимости от коррозионной среды поведение пары металлов (основа-покрытие) в коррозионной среде может изменяться. Катодными называются покрытия, которые при контакте с коррозионной средой имеют большее значение потенциала, чем соответствующее значение потенциала защищаемого металла. Примерами катодных покрытий являются медные, никелевые и хромовые покрытия на стали, например, при контакте с раствором хлорида натрия. У анодных покрытий значение потенциала в условиях коррозии меньше, чем значение коррозионного потенциала защищаемого металла. Примером могут быть цинковые покрытия на стали.

Защитная способность гальванических покрытий<sup>122</sup>, особенно катодных, зависит от их пористости, т.е. от числа сквозных пор на единице поверхности покрытия. Поры в покрытиях возникают по разным причинам. Зарождаясь на «центрах пористости», например, на неметаллических включениях, газовых пузырьках и т.п. непроводящих

---

<sup>122</sup> Райчевски Г.М. Коррозионно-электрохимическое поведение гальванических покрытий. / ВИНТИ, ИНТ: Коррозия и защита от коррозии. Т.15. с. 3

участках на поверхности металла, они в процессе электрокристаллизации не зарастают. С ростом осадка в местах прилипания газовых пузырьков, являющихся следствием протекания на катоде параллельных реакций в процессе электроосаждения металла, могут возникать сквозные или несквозные поры. Сквозные поры образуются при недостаточной толщине покрытия. Часто зависимость пористости  $p$  от толщины покрытия может быть представлена в таком виде:

$$p = p_0 \exp(-bh),$$

где  $p_0$  – число «центров пористости», т.е., пористость, соответствующая «нулевой» толщине покрытия,  $h$  – толщина покрытия,  $b$  – коэффициент, отражающий особенности электролита и режима осаждения. Из приведенной формулы видно, что если толщину  $h$  увеличить, то число сквозных пор уменьшается. Следовательно, при этом улучшаются и защитные свойства гальванического покрытия.

Анодные покрытия, так же как и катодные, могут быть пористыми. Поэтому катодные и анодные реакции одновременно протекают на поверхностях, как покрытия, так и защищаемого металла, однако значение потенциала металла при их совместной коррозии обычно бывает меньше значения потенциала защищаемого металла при коррозии его без покрытия. Этот эффект является проявлением протекторного действия электроотрицательного металла при контакте его с защищаемым металлом.

Анодные покрытия растворяются в месте контакта с основным металлом несколько интенсивнее, чем в некотором удалении от пор. Поэтому по мере коррозии происходит изменение соотношения поверхностей металлов в зоне коррозионного очага: увеличивается поверхность защищаемого металла, находящегося в контакте с коррозионной средой, и уменьшается поверхность металла покрытия. Потенциал корродирующих одновременно металлов постепенно возрастает, эффект катодной защиты уменьшается и при некотором соотношении поверхностей металла и покрытия исчезает, и основной металл начинает растворяться. Такая схема процесса коррозии используется при построении математической модели прогнозирования разрушения гальванических покрытий изделий, находящихся в условиях периодического увлажнения или под тонкой пленкой

электролита<sup>123</sup>. На поверхности анодного покрытия появляется продукт растворения основного металла – ржавчина. Наиболее распространенными однослойными анодными гальваническими покрытиями на стали являются цинковые.

Условность деления покрытий на катодные и анодные проявляется во многих случаях. Поэтому, сочетания «*покрытие – защищаемый металл*» могут изменять свое поведение при изменении условий, в которые попадают защищаемые металлы и покрытия. Например, слой олова, находящийся на поверхности железа, при одновременном с основным металлом контакте с атмосферной влагой является катодным покрытием. Однако при контакте с консервированными продуктами, упакованными в банку из «белой жести», слой олова выступает как анодное покрытие.

Современные многослойные гальванические покрытия в коррозионном поведении являются объектами более сложными, чем однослойные.

Многослойные гальванические покрытия обычно выполняют одновременно защитную и декоративную функции. Для этого их делают гладкими блестящими или, наоборот, превращают в декоративно-шероховатые, декоративно-матовые. По цвету, они могут быть молочно-белыми или смолисто-черными и т. д. Существует большое разнообразие многослойных гальванических покрытий. Это позволяет подбирать покрытия в зависимости от условий эксплуатации<sup>124</sup> защищаемых и отделяемых поверхностей изделий.

Результаты коррозионных испытаний показали<sup>125</sup>, что покрытия с внешним хромовым слоем часто разрушаются так, что во внутренних слоях имеется четкая геометрия разрушений, а покрытия без хромового слоя (медь – никель, никель – никель и другие) имеют сложную геометрию разрушений, носящую элементы случайности.

Для объяснения поведения многослойных покрытий первоначально использовали представления о механизме коррозионных разрушений, построенные на основе *теории локальных элементов*.

---

<sup>123</sup> Защита металлов, 1986, №4, с.544.

<sup>124</sup> Современными промышленными стандартами предусмотрено деление условий эксплуатации на легкие, средние, жесткие, очень жесткие.

<sup>125</sup> Защита металлов, 1985, № 5, с. 613.

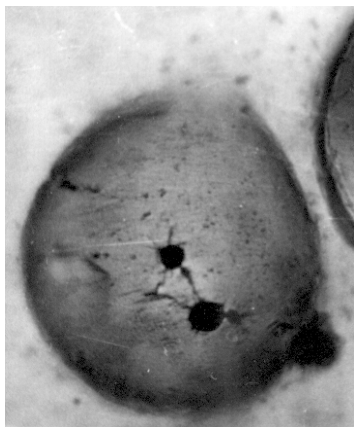
Считалось, что в начале своего развития коррозионный процесс в многослойном покрытии, включающем медный, никелевый и хромовый слои, протекает в результате работы локальной гальванической пары хром–никель. Когда, разрушив никелевый слой, коррозия достигает медного, возникает *трехэлектродный коррозионный элемент* хром – никель – медь. Предполагали, что в этом трехэлектродном коррозионном элементе хром является катодом, медь – анодом, никель – или «слабым анодом» или «слабым катодом». Когда, разрушив медный слой, коррозия проникает к основному металлу, возникает *четырёхэлектродный коррозионный элемент*. В нем анодом является сталь, а все другие металлы – катоды. При таком рассмотрении защитная способность многослойного покрытия должна определяться эффективностью работы многоэлектродного коррозионного элемента и толщинами слоев металлов, образующих многослойное покрытие.

Характерное явление при коррозии многослойных покрытий – возникновение коррозионных вздутий (рис. 24 и 25). Многослойные гальванические покрытия, имеющие хромовый слой, испытывались в разных условиях коррозии и на различных по форме деталях: покрытия наносились на сталь, а также медь, латунь, цинковые сплавы, например, включающие алюминий и магний - ЦАМ, используемые для отливок. На этих основах различна интенсивность образования пузырей, как различны и их размеры.

На стали коррозионные пузыри с определенной интенсивностью возникают на покрытиях типа медь – никель - хром; при более продолжительной эксплуатации в коррозионной среде они появляются и на покрытиях типа никель – медь – никель – хром. Если хромовый слой имеет микронесплошности (микропоры или микротрещины), то вероятность возникновения пузырей снижается. На медных деталях с многослойными покрытиями вздутий почти не бывает. На латунных деталях вздутия появляются почти с той же вероятностью, как и на стали. Для сплавов ЦАМ вероятность образования вздутий почти не зависит от вида многослойного покрытия.

Вздутия имеют характерную форму (рис. 24) и возникают вначале за счет пластической деформации многослойных покрытий, а затем происходит их разрыв, нарушение сплошности покрытия. Внутренняя полость вздутия под покрытием заполнена продуктами коррозии защищаемого металла: обычной ржавчиной на стальных

деталей (рис. 25), «белой» ржавчиной (гидроксид цинка) – на деталях из сплава ЦАМ. На латунных деталях вздутия также заполняются продуктами коррозии цинка. На медных деталях вздутия обычно не появляются.



*Рис. 24. Внешний вид вздутия многослойного гальванического покрытия медь–никель–хром на стали при атмосферной коррозии  
Увеличение x200.*

Это связано с тем, что под порами в МГП образуются растворимые продукты коррозии меди, хорошо выносимые диффузией на поверхность покрытия. В дальнейшем они смываются атмосферными осадками или удаляются при чистке и мойке металлических изделий с нанесенными покрытиями.

Изучение геометрии коррозионных очагов МГП разных типов в процессе их развития позволило отметить, что вероятность возникновения вздутий зависит от двух факторов: скорости достижения контакта защищаемого металла (сталь) и коррозионной среды и условий доступа кислорода в зону растворения железа (стали). Так, покрытия типа никель – медь – никель – хром более продолжительное время противостоят образованию вздутий, чем покрытия медь – никель – хром. Это может объясняться тем, что перенос кислорода внутрь коррозионного очага в зону растворения основного металла происходит в этом случае с меньшей интенсивностью. Именно кислород обеспечивает перевод растворимых продуктов коррозии железа (в малорастворимые (в результате окисления  $Fe^{2+}$  до  $Fe^{3+}$ ), и обуславливает накопление их под слоями многослойного покрытия. Поскольку в процессе образования твердых продуктов под

многослойными покрытиями участвуют проникающие в зону анодной реакции кислород и вода, объем образующихся продуктов значительно превышает объем пространства, сформированного в результате растворения железа. Это и приводит к деформации многослойного покрытия, сначала пластической, приводящей к формированию вздутий, а затем и к разрыву слоев и «вскрытию» очага коррозии. До той поры, пока сохраняются условия, затрудняющие доставку кислорода в зону растворения железа, продукты растворения железа сохраняются в форме  $Fe^{2+}$ , они выносятся диффузией на внешнюю поверхность хромового слоя. Здесь происходит их окисление до  $Fe^{3+}$  и образование ржавчины<sup>126</sup>.

Интересен вопрос о коррозионных эффектах в многослойных защитных покрытиях. Металлографические исследования образцов с многослойными покрытиями, имеющими внешний хромовый слой, после коррозионных испытаний в различных климатических зонах показали, что коррозионные эффекты практически не зависят от конструкции многослойного покрытия. Значения скоростей коррозии МГП и чистых меди и никеля близки.

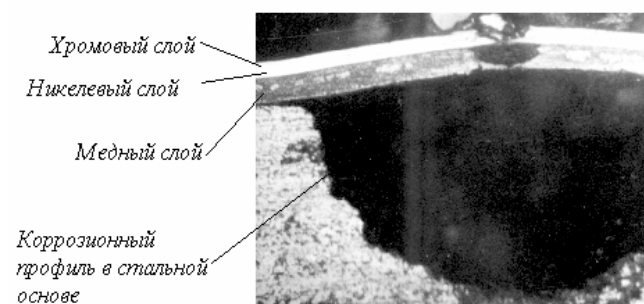


Рис. 25. Схема поперечного сечения вздутия многослойного покрытия медь – никель – хром на стали.

<sup>126</sup> Когда в зону растворения железа в коррозионном очаге начинает поступать кислород, под многослойным покрытием возможно протекание реакций:  
 $O_2 + 2H_2O + 4e \rightarrow 4OH^-$ ;  $Fe^{2+} + 2OH^- \rightarrow Fe(OH)_2$ ;  $4Fe(OH)_2 + O_2 + 2H_2O \rightarrow 4Fe(OH)_3$   
 Малорастворимый продукт  $Fe(OH)_3$  заполняет пространство под коррозионным очагом в многослойном покрытии и обуславливает формирование вздутия, показанного на рис. 24 и 25.

Металлографические исследования формы коррозионных разрушений и вздутий позволяют предположить следующую схему развития коррозионного очага в многослойном покрытии, имеющем внешний хромовый слой. Коррозионной средой является пленка жидкости на поверхности хрома, коррозионным агентом – кислород и ионы гидроксония. Коррозионные процессы протекают в такой области потенциалов, что их можно характеризовать в основном, как процессы с кислородной деполяризацией, и роль иона гидроксония как окислителя небольшая.

Первоначально анодная реакция происходит преимущественно на дне поры или трещины в хромовом слое<sup>127</sup>. По мере развития разрушения покрытия коррозионная среда проникает в коррозионный очаг и заполняет его, в нем обнажается поверхность следующего слоя металла, и в коррозионном процессе в качестве анода может принимать участие и этот новый металл. На начальных этапах развития коррозионных разрушений кислород под хромовый слой практически не проникает из-за малости сечения канала, соединяющего электролиты на внешней поверхности хромового слоя и внутри полости в никелевом и других слоях многослойного покрытия. Поэтому коррозионный процесс происходит так, что анодная и катодная зоны разделены хромовым слоем. Анодные реакции протекают под хромовым слоем<sup>128</sup>, а катодные на его поверхности.

Процесс развития коррозионного очага является нестационарным по очень многим причинам: во-первых, пленка электролита на поверхности металла постоянно изменяется по составу, поскольку изменяются температура, влажность, состав атмосферы и в нем накапливаются продукты растворения металла; во-вторых, изменяются размеры коррозионных разрушений.

Величины токов, приходящиеся на единичный коррозионный очаг, зависят от плотности микронесплошностей в хромовом слое. Если хромовый слой имеет малое число микронесплошностей, то поверхность, на которой генерируется катодный ток, большая и

---

<sup>127</sup> Анодная реакция протекает и на хrome, но со скоростью на несколько порядков меньшей, чем скорость анодной реакции на поверхности металла под микронесплошностью.

<sup>128</sup> При этом разрушение сохраняет идеальную форму, как это видно на рис. 26.



ограничивается толщиной и проводимостью слоя жидкости на ней, зависит от ее состава, наличия в ней продуктов коррозии и других факторов. С ростом толщины и проводимости пленки жидкости на хrome площадь поверхности, на которой генерируется катодный ток, возрастает, а уменьшение толщины пленки жидкости приводит к уменьшению катодной поверхности в коррозионном очаге.

Если плотность микронесплошностей (пор или трещин) на поверхности мала, то катодный ток, приходящийся на единичный коррозионный очаг, «собирается» с довольно большого участка внешней поверхности хромового слоя.

Если плотность пор велика – при некотором критическом значении пористости  $p = p_{кр}$  катодный ток будет обратно пропорционален пористости:

$$j_a = j_k / p,$$

где  $j_k$  – ток восстановления кислорода. При  $p < p_{кр}$  ток, приходящийся на единичный очаг  $j_a$ , не зависит от пористости  $p$ .

Скорость растворения металла, определяющая проникновение коррозионного разрушения к следующему слою, постепенно изменяется, поскольку изменяется соотношение поверхностей катодного и анодного участков в коррозионном очаге. При обнажении следующего слоя металла в МГП необходимо учитывать его влияние на коррозионный процесс и участие в нем. Этот новый участник процесса может иметь другую электрохимическую активность по сравнению с предыдущим. Сочетание активностей слоев металлов влияет на формирование очагов коррозии. Некоторые примеры сочетаний активностей слоев многослойных гальванических покрытий приведены в табл.2. Конструкция многослойного покрытия медь – никель – хром может быть названа классической. С нее начиналось развитие других конструкций многослойных покрытий.

Очаг коррозии в хромовом слое развивается в таком покрытии следующим образом. Когда разрушение из никелевого слоя переходит к медному, суммарный анодный ток равен сумме токов растворения никеля, меди и хрома:

$$j_a = j_n + j_m + j_x.$$

Но так как  $j_x \geq 0$ , то  $j_a = j_n + j_m$ , то есть ток катодной реакции восстановления кислорода  $j_a$  почти полностью компенсируют анодные токи растворения меди и никеля.



*Рис. 26. Центральное сечение очагов коррозии, возникающих под порой в многослойном гальваническом покрытии никель- медь – никель – хром (а) и под порами в хромовом слое многослойного покрытия никель – медь – трехслойный никель – хром (б).*

Кроме того, учитывая, что  $j_m > j_n$  можно предположить: коррозионный очаг формируется так, что после наступления контакта коррозионной среды с медным слоем разрушение в никелевом слое почти приостанавливается и происходит в основном развитие разрушения в медном слое. Чтобы оценить разрушения в этих слоях при их совместном развитии, можно воспользоваться соотношением коррозионно-электрохимических активностей  $a_n$  и  $a_m$ , количественным выражением которых являются относительные скорости растворения этих металлов. Так, если принять для никеля  $a_n = 1$ , то для меди в некоторых конкретных условиях коррозии можно получить  $a_m = j_m/j_n=3$ . Если значения коррозионно-электрохимических активностей соприкасающихся слоев различаются достаточно значительно, то можно говорить о большом электрохимическом контрасте, характеризующем коррозию многослойного гальванического покрытия. Когда электрохимический контраст мал, коррозионные разрушения будут развиваться так, что геометрические элементы разрушения никелевого слоя найдут плавное продолжение в геометрических элементах разрушений в медном слое. Если электрохимический контраст высокий – коррозионные разрушения в слоях меди и никеля будут иметь самостоятельные законченные геометрические формы.

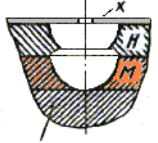
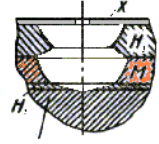
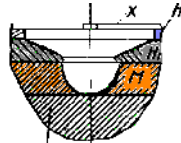
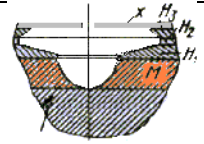
Многослойное покрытие, включающее, кроме медного, два слоя никеля ( $H_1$  – матовый;  $H_2$  – блестящий) и хромовый слой, имеет разные

электрохимические активности никелевых слоев: более активен блестящий слой никеля, находящийся ближе к хромовому слою. Развитие коррозионного очага в многослойном покрытии такого типа начинается на дне поры в хромовом слое. Сначала, так же как и в покрытии медь – никель – хром, в блестящем слое никеля возникает полусферическое разрушение. Затем, когда разрушение в полублестящем слое никеля достигнет основы, размер разрушения в блестящем слое увеличится на некоторую величину.

В результате разрушение будет иметь форму шарового пояса, а фигура, заключенная в пространстве разрушения во внешнем никелевом слое, является шаровым слоем. При сравнении формы разрушений в МГП медь – никель – хром и медь-двухслойный никель – хром обнаруживаются существенные различия. Первое покрытие характеризуется невысоким расходом металлов при коррозии, так как объем очага разрушения при утрате защитной способности в покрытии медь – никель – хром меньше, чем объем очага разрушений в такой же момент времени в покрытии второго типа.

Следовательно, защитная способность покрытия второго типа выше. Заметим, что этот эффект достигнут благодаря определенному сочетанию электрохимических активностей слоев, образующих многослойную конструкцию покрытия. В первом, случае активности возрастали, а во втором – убывали по мере развития коррозионных очагов. Поэтому при одной и той же плотности катодного тока в коррозионной системе разрушения достигают основы раньше в покрытиях медь – никель – хром. Однако у этого покрытия размер разрушения под хромовым слоем меньше, чем в покрытии с двухслойным никелем и хромом. То есть низкие защитные свойства сочетаются с более высокими декоративными характеристиками в течение того промежутка времени, пока сохраняются защитные свойства. Сочетание высоких защитных и декоративных характеристик достигается при применении покрытия с трехслойным никелем и хромом (табл.2).

Таблица 2. Идеальные формы коррозионных очагов в многослойных покрытиях с внешним хромовым слоем

Конструкция многослойного покрытия	Морфология коррозионного очага в МТП под микронесплошностью в хромовом слое	Геометрические объекты, образующие идеальный коррозионный очаг в многослойном покрытии под микронесплошностью в хромовом слое <sup>129</sup>
Медь-Никель-Хром		Медный слой - полушар
		Никелевый слой - шаровой слой + усеченный конус
		Хромовый слой - цилиндрическая пора
Никель-Медь-Никель-Хром		Никелевый слой - шаровой слой + усеченный конус
		Медный слой - шаровой слой
		Никелевый слой - конус
		Хромовый слой - цилиндрическая пора
Медь-Никель-Никель-Хром		Медный слой - полушар
		Никелевый слой - усеченный конус + усеченный конус
		Никелевый слой - шаровой слой
Медь-Никель-Никель-Никель-Хром		Хромовый слой - цилиндрическая пора
		Медный слой - полушар
		Никелевый слой - усеченный конус + усеченный конус
		Никелевый слой - цилиндр
		Никелевый слой - усеченный конус
		Хромовый слой - цилиндрическая пора

<sup>129</sup> Эти объекты могут быть использованы для построения расчетных формул для определения продолжительности развития коррозии в одиночном очаге до наступления контакта коррозионной среды с основным металлом. Формулы для расчета см. Прикладная электрохимия. Межвуз. Сб. Казань: КХТИ. 1973.с.3; 1974. с.19; 1980. с.42; 1982.с.46.

В таком покрытии по мере развития коррозионного очага отмечаются переходы разрушений из слоя с малой активностью в слой с высокой активностью, а затем – обратный порядок смены активностей слоев.

#### ***Методы оценки защитной способности гальванических покрытий***

Чтобы оценить защитную способность гальванических покрытий, используют различные методы испытаний изделий с покрытиями, в том числе натурные полевые и ускоренные испытания, регламентированные соответствующими стандартами и другими нормативными документами. Для натурных испытаний образцы с покрытиями помещают в те условия, в которых предполагается эксплуатировать в будущем изделия с такими покрытиями. Натурные испытания покрытий дают результаты, которые в наибольшей степени отражают их коррозионное поведение в условиях эксплуатации. Для проведения натурных испытаний используют, например, работающие автомобили, на которых в определенных местах закрепляют образцы с покрытиями, или изучают характер коррозии непосредственно на деталях автомобиля.

Полевые испытания производят на коррозионных станциях. Ими располагают различные ведомства, в частности, Российская Академия наук. Полевые испытания позволяют выяснить влияние климатических и аэрохимических факторов на коррозионное поведение покрытий.

Третья группа включает ускоренные испытания при периодическом погружении в раствор, путем нанесения на поверхность испытываемых покрытий специальных паст или при воздействии солевого тумана в специальных коррозионных камерах.

Периодическое погружение в раствор обеспечивает имитацию смачивания и высыхания раствора соли на поверхности образца.

Во время испытаний в коррозионных камерах создается нейтральный или слабокислый солевой туман. Количество жидкости, содержащейся в тумане, измеряют, собирая ее при оседании на определенной поверхности. Применяются и испытания в нейтральном солевом тумане с добавкой сернистого газа.

Испытания методом паст проводят также в герметичных коррозионных камерах. На поверхность испытываемых образцов перед помещением их в рабочее пространство камеры наносят слой пасты, состоящий из кашицы каолина с добавками ряда солей. Испытания проводят циклами по 16 часов, после каждого цикла снимают пасту, осматривают образцы, наносят свежий слой пасты и снова помещают в камеру для проведения очередного цикла коррозионных воздействий.

Важным моментом при проведении любых коррозионных испытаний является оценка на их основе защитной способности покрытий. Практика выработала для этих целей несколько методов. В одном из них в качестве меры защитной способности покрытий используют продолжительность испытаний до появления первого очага коррозии защищаемого металла. Используется также метод оценки защитной способности покрытия с помощью частотного показателя, определяемого по формуле:

$$C = (n/N) \cdot 100\%,$$

где  $n$  – число участков на поверхности испытываемого образца, имеющих коррозионные повреждения;  $N$  – общее число рассматриваемых участков.

При использовании этого метода оценки на образец коррозионных испытаний накладывают прозрачную сетку, разделенную на квадраты (5x5 мм). Поэтому величинам  $n$  и  $N$  соответствует число квадратов  $n$  сетки, в которые попадают очаги коррозии до основы, из общего числа квадратов сетки  $N$ .

На рис. 27 и 28 приведены примеры использования частотного показателя для оценки коррозионного состояния специально изготовленных образцов и деталей автомобиля с многослойными покрытиями, имевших внешний хромовый слой.

Рис. 27 позволяет характеризовать кинетику коррозионного поражения медь-никель-хромовых покрытий в атмосферных условиях, так как на нем представлены экспериментальные данные разрушения многослойных покрытий медь-никель-хром и никель-медь-никель-хром при контакте с открытой атмосферой на стендах коррозионных станций в разных климатических зонах. Опыты были проведены на образцах углеродистой стали (50x70x1 мм) с соответствующими покрытиями,

расположенных под углом  $45^\circ$ , в соответствии с нормами коррозионных станций ИФХ РАН<sup>130</sup>.

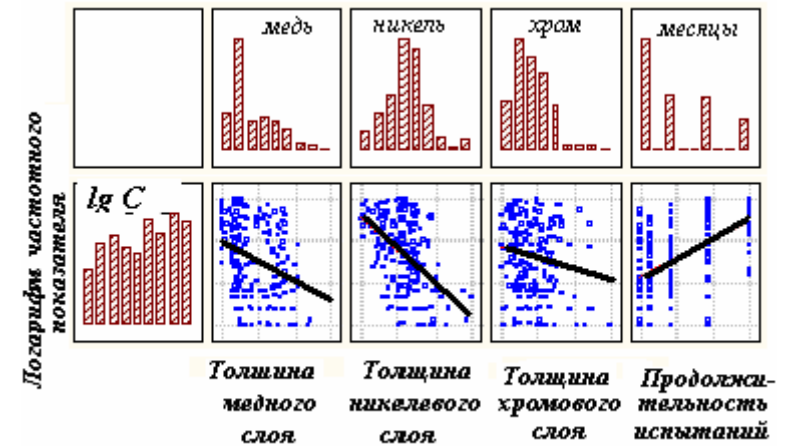


Рис. 27 Влияние толщины слоев многослойного покрытия медь-никель-хром и продолжительности экспозиции на степень коррозионного поражения при испытаниях на коррозионных станциях.

Коррозионное состояние оценено частотным показателем ( $C=n/N$ , где  $n$  - число пораженных участков площадью  $5 \times 5$  мм из общего их числа на обследуемой поверхности  $N$ ). При испытаниях на степень коррозионного поражения в открытой атмосфере влияют продолжительность процесса  $t$  и толщины слоев  $h$  никеля и меди в соответствии с выражениями:

$$a_{ij} = \lg \ln C / \lg t; \quad b_{ij} = \lg \ln C / \lg h_{Cu}; \quad b_{ij} = \lg \ln C / \lg h_{Ni}$$

(здесь  $i=1-4$  - номер коррозионной станции,  $j=1,2$  - верхняя или нижняя сторона образца), так как соответствующие кинетические кривые линейны в координатах  $\ln C-t$  и  $\ln C-h$ <sup>131</sup>. С помощью

<sup>130</sup> Защита металлов. 1999, №2, с.200.

<sup>131</sup> Аналогичные измерения и оценки результатов были получены при ускоренных испытаниях в коррозионной камере в нейтральном солевом тумане. Было показано, что можно подобрать такие условия ускоренных испытаний, при которых коэффициенты  $b_{ij}$

аналогичных данных для разных коррозионных станций показано, что накопление хлоридов в реакционной зоне на поверхности металла с многослойным покрытием (Северное приморье) приводит к каталитическому механизму процесса, в котором ион меди выполняет роль "переносчика кислорода" и коэффициент  $b_{ij}$  возрастает почти до нуля. Внутренний никелевый слой затрудняет проникновение кислорода в зону растворения железа и уменьшает вероятность возникновения вздутий<sup>132</sup>, формирование которых является отличительной особенностью коррозионных очагов на стальных образцах с многослойными покрытиями, имеющими внешний хромовый слой<sup>133</sup>.

Механизм защитного действия катодных многослойных покрытий в атмосферных условиях продолжают исследовать<sup>134</sup>. На рис. 29 приведены результаты анализа защитной способности многослойных покрытий медь-никель-хром на основе экспериментальных данных о коррозионном поведении стальных деталей с ними, находившихся на автомобилях, эксплуатировавшихся в регионах, принадлежавших различным климатическим зонам, средствами ППП "Statistica". Коррозионное состояние оценено частотным показателем ( $C=n/N$ , где  $n$  - число пораженных участков площадью 5 x 5 мм из общего их числа на обследуемой поверхности  $N$ ) и металлографическими характеристиками очагов коррозии в покрытии и основе.

На образцах измерены толщины слоев меди и никеля - металлографически и кулонометрически, хрома - кулонометрически. Учитывали при анализе явления общий пробег автомобиля, год выпуска, продолжительность, интенсивность эксплуатации, толщины слоев никеля и меди, а также общее количество осадков, выпавших в районе эксплуатации. Часть этих данных приведена на рис.28. Объем выборки составлял около 100 образцов. Качество покрытий на них отражало изменение производственных факторов в некоторый

---

совпадают для никелевого и медного слоев со значениями  $b_{ij}$  для промышленной зоны для лицевой и оборотной сторон образцов.

<sup>132</sup> Защита металлов. 1974, №5, с.613.

<sup>133</sup> Райчевски Г.М. Коррозионно-электрохимическое поведение гальванических покрытий/ ВИНТИ, ИНТ. Коррозия и защита от коррозии. Т.15. с.3.

<sup>134</sup> Защита металлов, 1999, № 4, с.306; 1999, № 6, с.641; 2000, № 1, с.80; 2000, №6, с.642; 2001, № 2, с.201.



промежуток времени (несколько лет). Из металлографических данных получено, что в случаях, когда никелевое покрытие получали в три технологические операции, коррозионный очаг развивался и в тангенциальном направлении, как показано на рис. 26б. Это в целом влияло на кинетику возникновения вздутий и защитную способность покрытий, которая, как следует из рис. 28, зависит от толщины  $h$  никелевого и медного слоев почти по линейному закону в координатах  $\ln C - h$ . Полученные данные подвергали также кластерному анализу, использовали для оценки влияния отдельных факторов на защитную способность исследуемых покрытий. При оценке последней, исходя из экспоненциального закона надежности, нашли значения половинного разрушения покрытий в диапазоне от 20 до 45 мес, что позволяет считать эти покрытия более стойкими по сравнению с простыми медь-никель-хромовыми, защитная способность которых низкая.

Описанные методы испытаний и контроля защитной способности многослойных покрытий широко используют в производственных условиях, хотя они не во всех случаях могут удовлетворять запросы производства, так как подчас испытания очень длительны. Ведь даже самые ускоренные из них требуют для своего проведения не менее одного цикла, который без подготовительного и заключительного этапов продолжается 16 часов. Использование этих методов для оперативного контроля и регулирования производственного процесса изготовления покрытий с целью поддержания их высокого качества затруднительно. Поэтому ученые стремились разработать методы, обеспечивающие ускорение испытаний. В настоящее время используют и электрохимические методы определения защитных свойств гальванических покрытий. Один из них основан на построении специальных коррозионных диаграмм. В этом случае мерой защитных свойств считается значение тока, протекающего между покрытием и основой при контакте их с коррозионной средой. При построении коррозионных диаграмм используют поляризационные кривые для металла покрытия и экспериментально найденные значения коррозионных потенциалов для корродирующего металла с защитным покрытием. Коррозионной средой обычно служит 3–5%-ный раствор  $NaCl$ .

Сущность электрохимических ускоренных испытаний заключается в том, что образец с многослойным гальваническим

покрытием поляризуют в специальном растворе<sup>135</sup>, в который вводят соответствующий химический индикатор, проявляющий очаги коррозии, достигающие защищаемого металла. Метод циклической потенциостатической поляризации для оценки защитной способности многослойных гальванических покрытий заключается в том, что через образец покрытия, помещенный в электролит, периодически пропускают ток и дают ему «отдохнуть». Во время поляризации и «отдыха» образца постоянно наблюдают за изменением его потенциала<sup>136</sup>. Полученные результаты представляются в виде кулонопотенциограммы - зависимости потенциала после «отдыха» электрода от количества электричества, прошедшего через образец.

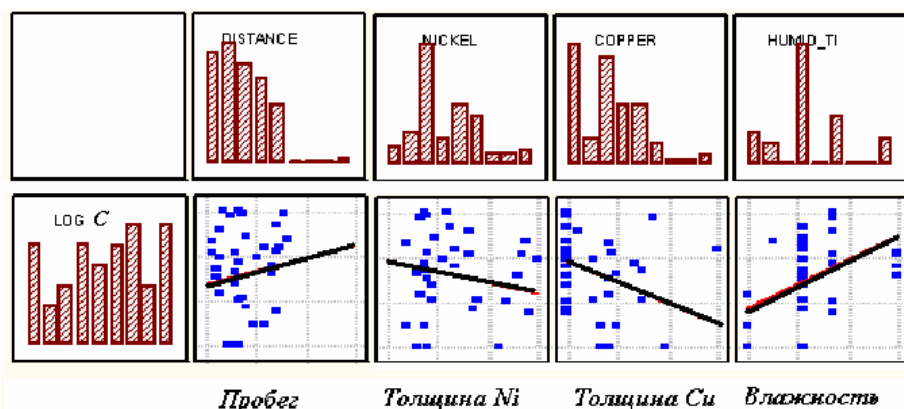


Рис. 28. Влияние пробега автомобиля, толщины никелевого и медного слоев многослойного покрытия медь-никель-хром и влажности в районе эксплуатации на степень коррозионного поражения колесных колпаков в условиях нормальной эксплуатации на территории СССР.

<sup>135</sup> Plating, 1966, №1, p.35.

<sup>136</sup> Прикладная электрохим. Межвуз. Сб. 1977. с.64; Андреев И.Н., Журавлев Б.Л. Метод экспресс-контроля качества многослойных гальванических покрытий по защитной способности// Информ. Листок № 144-77 Татарского МТЦ научно-технической информации и пропаганды.-1977, 2с.

Кулонопотенциограммы могут иметь несколько различающийся вид (рис. 29) в зависимости от конструкции многослойного покрытия. Но общим свойством получаемых кривых является наличие у них четырех участков. Первый участок – спад потенциала, сменяющийся плато, имеющее разную протяженность, за которым следует подъем потенциала. Этот участок кривой сменяется спадом потенциала, обычно достаточно глубоким. Каждый участок кривой связан с процессами растворения металлов, находящихся в слоях многослойного покрытия. Так, подъем на кривой связан с накоплением продуктов растворения меди в коррозионных очагах, что и обеспечивает смещение потенциала в положительном направлении. Благодаря этому происходит четкая индикация конца измерительного процесса.

Кулонопотенциограммы, приведенные на рис. 29, показывают возможные сочетания параметров индикаторных кривых разных образцов многослойных покрытий с внешним хромовым слоем. Кулонопотенциограммы позволяют оценивать защитные свойства покрытий с помощью величины  $q_3$  – количества электричества, затрачиваемого на растворение металлов в слоях многослойного покрытия при достижении некоторого индикаторного потенциала. Это и есть мера защитной способности покрытия при использовании циклических потенциостатических изменений при оценке свойств покрытий.

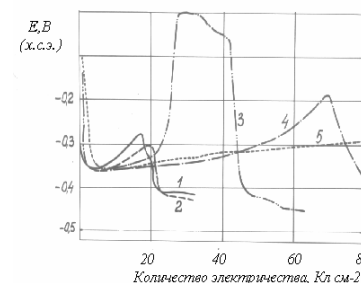


Рис. 29. Кулонопотенциограммы стальных образцов, полученные для оценки защитной способности многослойных гальванических покрытий медь-никель-хром (1,2) и никель-медь-никель-хром (3-5).

Потенциометрическая индикация конца измерительного процесса, применяемая в этом способе, основана на инструментальном, а не на визуальном методе, что обеспечивает большую надежность оценки защитной способности. Принципиально важно, что в этом случае исключены ошибки, связанные с оценкой защитной способности: вместо числа циклов с произвольным количеством

электричества, прошедшего за это время через электрод, предлагается новая объективная мера защитной способности – количество электричества, пропорциональное объему растворенных металлов в очагах коррозии слоев покрытия. Применяя специальную ячейку, можно определять защитную способность покрытий на небольших участках поверхности и пользоваться на этой основе представлением о локальной защитной способности многослойного покрытия, что позволяет решать по-новому вопросы качества многослойных покрытий.

Защитные свойства могут быть оценены также и с использованием расчетного показателя защитной способности<sup>137</sup>. Применение этого показателя основано на существовании связи его с другими, легко и быстро измеряемыми показателями качества многослойных покрытий: толщиной и активностью слоев и значениями их пористости. Все измеряемые показатели представляют собой статистические величины. Если принять описанный выше механизм развития очага коррозии в многослойном покрытии, то в рамках этого механизма можно установить зависимость продолжительности развития очага от толщины слоев, их электрохимической активности и пористости. Такое положение и позволяет использовать метод статистических испытаний (*метод Монте-Карло*) для расчета защитной способности многослойных покрытий<sup>138</sup>.

### **СИСТЕМЫ КОНТРОЛЯ КОРРОЗИИ И ИХ РОЛЬ В ФУНКЦИОНИРОВАНИИ ТЕХНИЧЕСКИХ ОБЪЕКТОВ**

Для управления процессом эксплуатации металлического оборудования большое значение имеет контроль его коррозионного состояния<sup>139</sup>, который может быть визуальным или инструментальным. Осуществляется он периодически или непрерывно, проводится на работающем оборудовании или в периоды его остановок. Обработка

---

<sup>137</sup> Тр.МХТИ, вып. 95. с.109.

<sup>138</sup> Прикладная электрохимия. Межвуз. Сб. 1977, Вып.6. Казань: КХТИ. С.67.

<sup>139</sup> Система прогнозирующего и коррозионного мониторинга магистральных газопроводов позволяет повысить эффективность их эксплуатации за счет снижения расходов на преждевременные капитальные ремонты и выборочного ремонта диагностированных локализованных особо опасных участков (Газовая промышленность, 2003, № 8, с. 44).

результатов контроля может проводиться с помощью самых простых средств или с использованием современных совершенных информационных систем.

Выбор методов контроля скорости коррозии и коррозионного состояния, а также способов управления скоростью коррозионных процессов зависит от их конкретных особенностей, в первую очередь от возможных скоростей процессов разрушения металлов и стоимости защищаемого оборудования. В тех случаях, когда изменение технологических условий или параметров защиты может резко увеличивать скорость коррозии, естественно использовать быстродействующие системы управления, обеспечивающие возможность изменять режимы работы технологической установки в короткие сроки или достаточно быстро устанавливать режимы защиты, приводящие к уменьшению скорости разрушения.

Дорогостоящие средства трубопроводного транспорта нефти, газа<sup>140</sup> или продуктов химической промышленности обеспечивают автоматизированными системами управления<sup>141</sup>, включающими датчики, контроллеры, промышленные компьютеры, оснащенные соответствующими программными продуктами, которые позволяют непрерывно собирать и перерабатывать информацию о коррозионном состоянии трубопроводов на всем протяжении трассы. Возможность, благодаря компьютерной обработке данных, учитывать большой объем информации, включая и данные о ранее имевшихся изменениях в состоянии корродирующей системы, позволяет сформировать наиболее верные решения по тактике противокоррозионной защиты, проводить прогнозирующий и коррозионный мониторинг<sup>142</sup>, оценивать коррозионное состояние магистральных газопроводов, степень деградации металла газопроводов<sup>143</sup> и оптимизировать работу средств электрохимической защиты<sup>144</sup>.

---

<sup>140</sup> На действующих магистральных газопроводах МоСтрансгаза и ТюменСтрансгаза испытаны резисторные датчики коррозии (Защита металлов, 2000, №6, с.636).

<sup>141</sup> Газовая промышленность, 2003, №12, с.65; 2003, №6, с.49.

<sup>142</sup> Газовая промышленность, 2003, № 8, с.44.

<sup>143</sup> Газовая промышленность, 2003, № 4, с.57.

<sup>144</sup> Газовая промышленность, 2003, № 11, с.94.

При диагностике коррозионного состояния технологического оборудования производят периодические осмотры<sup>145</sup> или вырезают образцы из стенок аппаратов или трубопроводов и проводят их испытания. Иногда испытывают образцы, помещаемые в работающие аппараты или трубопроводы, так называемые «свидетели», контролируют состав коррозионной среды, в которой концентрация продуктов растворения металла стенок, так же как изменение концентрации газов, являющихся участниками или продуктами коррозионных реакций, зависят от скорости коррозии<sup>146</sup>. В тех случаях, когда это возможно, инспекцию трубопроводов проводят с использованием интеллектуальных дефектоскопов-снарядов<sup>147</sup>. Для проведения оперативных диагностических обследований систем электрохимической защиты трубопроводов, их коррозионного состояния, определения качества изоляционного покрытия используют измерительную систему БИТА-1<sup>148</sup>, которая позволяет локализовать местоположение дефектов покрытия трубопроводов с точностью до *сантиметров*.

Для непрерывного контроля коррозии большое значение имеют электрохимические методы и, в первую очередь, измерение потенциала, так как все виды электрохимической коррозии как общей, так и локальной – чувствительны к потенциалу<sup>149</sup>. Применяют также метод поляризационного сопротивления, позволяющий определять мгновенные значения скорости коррозии. Когда коррозия является относительно равномерной, пользуются методами непосредственного неразрушающего измерения толщины стенки корродирующего аппарата, например, приемами ультразвуковой дефектоскопии, или методами, основанными на резистивном принципе. Датчики

---

<sup>145</sup> Например, производят внутритрубное обследование подводных переходов с использованием дефектоскопа «Крот-700» (Газовая промышленность, 2004, №4, с.46).

<sup>146</sup> Большой эффективностью обладает комплексная бесконтактная технология диагностического обследования коммунальных и газораспределительных сетей «ТрансКор-К» (Наука в России, 2003, №6, с.13.).

<sup>147</sup> Павловский Б.Р. и др. Безопасность в промышленности, 1992, № 3.

<sup>148</sup> Газовая промышленность, 2003, № 11, с.60.

<sup>149</sup> Защита металлов, 1979, №5, с.627.,с.634., Защита металлов, 1972, №6, с.742; Залкинд Ц.И., Колотыркин Я.М. В кн. Коррозия и защита от коррозии. Итоги науки и техники. М., ВИНТИ, 1981, т.8, с. 181.

резистивного контроля скорости коррозии, изготовленные из материала, скорость коррозии которого контролируют, изменяют свое электрическое сопротивление по мере коррозионного разрушения<sup>150</sup>. Измеряя электрическое сопротивление датчика, можно непрерывно получать сведения о скорости коррозии. Преимуществом таких датчиков является их универсальность – возможность использования не только в жидких, но и в газообразных коррозионных средах<sup>151</sup>.

Простым средством непрерывного контроля коррозии оборудования в химической и нефтехимической промышленности является так называемый метод «*высверленных углублений*». С наружной стороны труб, резервуаров, аппаратов, толщина стенки которых точно известна, высверливаются углубления. В результате коррозии стенка аппарата разрушается и появляется течь жидкости или газа в том углублении, расстояние от дна которого до внутренней поверхности стенки аппарата наименьшее. Появление течи в последующих углублениях позволяет следить за изменением скорости коррозии. В углубления могут быть вставлены штуцеры манометров, позволяющих фиксировать моменты разрушения стенки аппарата на определенную глубину.

Очень интересным методом контроля коррозии является измерение потенциала корродирующего металла<sup>152</sup>, позволяющее определять его состояние (активное, пассивное, перепассивации, питтингообразования и т.д.), опасность локальных форм коррозии, замечать изменения в условиях работы оборудования. Контролируя непрерывно потенциал химических аппаратов, удастся особенно эффективно управлять коррозионным процессом в них. Известен, например, такой случай из практики. Теплообменник из нержавеющей стали подвергался коррозии со скоростью 1 мм/год в кислых сточных водах, содержащих муравьиную кислоту, при температуре 150°C. Срок службы его в отсутствие контроля за потенциалом не превышал 2-х лет. Измерение потенциала показало, что металл теплообменника находится в активном состоянии. Добавление в коррозионную среду окислителя (воздуха) обеспечило пассивирование и уменьшение скорости коррозии

---

<sup>150</sup> Защита металлов, 2000, №6, с.636.

<sup>151</sup> Защита металлов, 2001, №4, с.486

<sup>152</sup> Защита металлов, 1981, №4, с.486.

в 100 раз. Подачей воздуха в коррозионную среду управляли по показаниям датчика потенциала. Прекращение подачи воздуха уже через час приводило к активированию стали. Таких примеров известно много в практике эксплуатации химических производств.

Особое значение имеют методы коррозионного контроля, предупреждающие аварии, которые могут вызываться локальными разрушениями металлов, в том числе особенно опасным среди них – коррозионным растрескиванием. Разработаны специальные датчики, предназначенные для своевременного предупреждения вероятных коррозионных повреждений. Они представляют собой устройства, устанавливаемые на участках аппаратов, где наиболее вероятно, например, коррозионное растрескивание. Рабочий элемент в этом устройстве имеет толщину стенки в 1,5 раза меньше, чем контролируемый аппарат. Одной стороной рабочий элемент контактирует с коррозионной средой, а с другой стороны его – зазор, образованный рабочим элементом и прочной герметичной оболочкой. В зазоре устанавливается произвольное давление, измеряемое манометром. При появлении разрушения рабочего элемента в результате коррозионного растрескивания происходит резкий скачок давления в зазоре вследствие нарушения его герметичности. Аналогично может срабатывать такое устройство и при других видах локального разрушения, что позволяет принять своевременные меры и обеспечить устойчивость работы оборудования. Электрохимический контроль применяют в тех случаях, когда возможно наводороживание металла<sup>153</sup>.

## ***КОРРОЗИОЛОГИЧЕСКИЙ ЭКСКУРС В НЕКОТОРЫЕ ОБЛАСТИ ТЕХНИКИ***

### ***ЗАЩИТА ОТ КОРРОЗИИ В НЕФТЕГАЗОВОЙ ОТРАСЛИ***

Нефть и газ имеют особое значение для экономики страны. Добыча и поставка их потребителю сопряжены с необходимостью

---

<sup>153</sup> Методические указания по определению водородного потока через металл стенки трубопровода на основе накладных электрохимических регистраторов водорода. М.: ВНИИнефтемаш. 1986.



защиты от коррозии оборудования, используемого при добыче, транспортировке нефти, газа и утилизации сточных вод.

Оборудование нефтяных скважин и системы нефтегазосбора многих месторождений интенсивно корродирует вследствие соприкосновения с сильно агрессивными технологическими средами<sup>154</sup>. Так, вместе с нефтью из пластов поднимается большое количество сильно минерализованных коррозионно-активных вод, в составе которых находятся хлориды натрия, кальция, магния и другие активные компоненты. Особенно сильно возрастает коррозионная агрессивность пластовых вод из-за наличия в них уголекислоты, сероводорода, кислорода. Скорость коррозии углеродистой стали, используемой в этой отрасли для изготовления оборудования, изменяется в диапазоне от 0,4 до 3 и более *мм/год*. Это ведет к большим затратам на проведение ремонтных работ и нарушению установленных нормативных сроков амортизации.

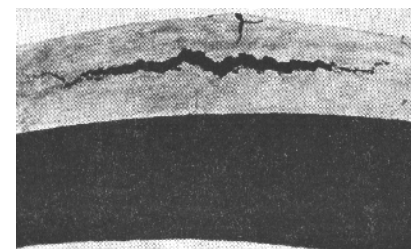


Рис. 30. Водородное растрескивание стенки трубопровода<sup>155</sup>.

Особенно быстро выходит из строя подземное оборудование скважин: насосно-компрессорные трубы, глубинные насосы, обсадные колонны. При амортизационном сроке в 10 лет срок службы насосно-компрессорных труб может снижаться до 2–3 лет, а иногда и до одного года. Несколько меньшие коррозионные разрушения наблюдаются во внутрипромысловых коллекторах (срок службы 2–3 года) и водоотделителях (срок службы до 10–15 лет). После отделения

<sup>154</sup> Приведем состав коррозионной среды Оренбургского газоконденсатного месторождения, содержащей  $H_2S$  ( $\leq 4,5$  об. %),  $CO_2$  ( $\leq 4,5$  об. %), меркаптаны ( $\leq 5 \cdot 10^{-3}$  кг/м<sup>3</sup>) при влажности 0,20–0,35 кг/1000 м<sup>3</sup> и пластовой водой, содержащей до 0,24 кг/м<sup>3</sup> солей, главным образом хлоридов (Защита металлов, 1987, №1, с. 115).

<sup>155</sup> Защита металлов. 1987, №1, с. 115.

агрессивных пластовых вод коррозионная активность нефти снижается, поэтому резервуарный парк уже в меньшей степени подвержен коррозионному разрушению: срок службы его составляет 20–25 лет и более. Однако присутствие сероводорода в продукции может снижать эти сроки до 5 лет. Статистические данные свидетельствуют о том, что по причине коррозии происходит 17–20% общего количества аварий на нефтепромыслах. В результате таких аварий и других осложнений по коррозионным причинам теряется большое количество и добываемого продукта и металла<sup>156</sup>.

Рассмотрим кратко некоторые технологии защиты оборудования, которые применяют в этой отрасли.

Ингибирование. Пластовая вода, отделяемая на установках комплексной подготовки нефти, используется затем для закачки в пласты в системе поддержания пластового давления. Наибольшей коррозии при подготовке нефти подвержены отстойники, товарные резервуары по подготовке сточных вод и системы их утилизации (закачки). Скорость коррозии этих видов оборудования, согласно литературным данным, составляет от 0,23 до 0,5 г/м<sup>2</sup>·ч. Ингибирование снижает агрессивность технологических сред. Ингибитор может подаваться на прием насоса, откачивающего сточные воды из резервуаров по подготовке вод на кустовые насосные станции цеха поддержания пластового давления. Для дозировки ингибитора (10–25 г/м<sup>3</sup> сточной воды) может использоваться специальная ингибирующая установка, которая обеспечивает переработку ингибитора и введение его в коррозионную среду.

Опыт показал, что скорость коррозии при использовании ингибитора в резервуарах предварительного отстоя, резервуарах товарной нефти и в системе утилизации сточных вод может снижаться соответственно в 20 и в 10 раз, при этом уменьшается число порывов, случаев выхода из строя насосного оборудования, улучшаются условия работы кустовых насосных станций. В некоторых фирмах для защиты от коррозии нефтепромыслового оборудования используют ингибиторы коррозии (в глубиннонасосных скважинах) и лакокрасочные покрытия (в компрессорных скважинах и на выходных линиях). К применяемым

---

<sup>156</sup> Легезин Н.Е. и др. Борьба с коррозией при добыче сероводородсодержащих нефтей и газов. М.: ВНИИОЭНГ, 1974.

для этих целей ингибиторам предъявляют особые требования: они не должны растворяться в воде, быть малорастворимыми в нефти, давать пленку, имеющую длительную (не менее 1 месяца) защитную способность. Ингибиторы, отвечающие этим требованиям, применяют для эксплуатационных скважин. Другие требования предъявляются к ингибиторам, применяемым для нагнетательных скважин: они должны быть хорошо растворимы в жестких водах, в то же время, не взаимодействуя с солями жесткости сточных вод, должны снижать поверхностное натяжение на границе нефть – вода. Применение в газовой и нефтяной промышленности ингибитора типа ИФХАНГАЗ может одновременно защищать сталь от коррозии, наводороживания и коррозионного растрескивания. Он является также антивспенивателем и пеногасителем, что позволяет отказаться от применения на заводах сероочистки специальных реагентов. При использовании этого типа ингибиторов обычными компрессорами можно компремировать газ, содержащий сероводород<sup>157</sup>.

Применение неметаллических покрытий труб. Поздняя стадия разработки месторождений характеризуется рядом особенностей: применением интенсивных методов добычи, увеличением обводненности продукции, использованием сточных вод для заводнения и др. Это порождает серьезные коррозионные проблемы, связанные с разрушением оборудования скважин: насосно-компрессорных труб и обсадных колонн, а также наземного оборудования и коммуникаций. Специальные исследования, проведенные на нефтепромыслах, показали, что особенно интенсивным поражениям подвержены насосно-компрессорные трубы и сети водоводов в системе утилизации сточных вод. Так, срок службы насосно-компрессорных труб при этих условиях не превышает 2-х лет. Среди многих способов, испытанных в этих условиях, эффективным оказалось использование стеклянных покрытий для защиты внутренних поверхностей насосно-компрессорных труб.

Процесс футеровки металлических изделий стеклом может осуществляться различными методами. Например, на внутреннюю поверхность при вращении трубы наносят в виде пасты слой стеклянного порошка требуемого состава (с добавками около 2% каолина и 0,5% нитрата натрия), затем просушивают этот слой горячим

---

<sup>157</sup> Защита металлов, 1981, №1, с.43.

воздухом при температуре 60–110°C. После этого трубу нагревают вместе с покрытием до температуры 800°C. Другой способ заключается в использовании готового стеклянного стакана, вставляемого внутрь трубы с небольшим зазором. Нагревание сборки проводят при одновременном выкачивании воздуха из зазора, что обеспечивает хорошее «прилипание» стекла к металлу. Нанесение стеклянных покрытий на внутреннюю поверхность труб может осуществляться также центробежным способом. Исходные материалы, используемые для приготовления стекла, обычно дешевы. Это главным образом оксиды, например, кремния, бора, алюминия, калия и др.

Промышленное применение остеклования насосно-компрессорных труб обеспечивало высокий технико-экономический эффект, обусловленный не только снижением коррозионных расходов, но и значительным уменьшением частоты подземных ремонтов, вызванных отложениями парафина. Остеклованные трубы позволяли экономить на каждой фонтанной скважине, на скважинах, оборудованных центробежными насосами, и на скважинах со штанговыми насосами. Новое поколение труб с антикоррозионным внутренним покрытием для широкого спектра применений – это трубы с силикатно-эмалевым покрытием<sup>158</sup>.

Наряду с другими могут найти применение для защиты низкоуглеродистой стали (ВСт3 и 20) от воздействия влажного природного газа с высокой примесью  $H_2S$  и пластовых вод, а также нефти с большим содержанием хлоридов и способы поверхностного легирования сталей, например, бором<sup>159</sup>.

Катодная защита обсадных колонн и магистральных нефтепроводов. В процессе эксплуатации обсадных колонн наблюдаются нарушения их герметичности. Приходится производить многочисленные ремонты скважин, потерявших герметичность по коррозионным причинам.

Коррозионный процесс на поверхности колонны протекает вследствие контакта обсадной колонны с пластовыми водами различного состава на разных уровнях разреза месторождения.

---

<sup>158</sup> Газовая промышленность, 2003, № 8, с. 42.

<sup>159</sup> Защита металлов, 1980, №3, с.332.

Для защиты от внутренней коррозии обсадной колонны, а также насосно-компрессорных труб в качестве наиболее эффективного мероприятия применяют заполнение межтрубного надпакерного пространства неагрессивным раствором, например, деаэрированной пресной водой, иногда обработанной дополнительно ингибиторами. Для удержания этой воды применяют пакер, располагающийся над кровлей продуктивного пласта. Защиту призабойной зоны скважины и интервал перфорации обсадных колонн рекомендуют осуществлять за счет покрытий или выбора для этих целей подходящих коррозионно-стойких материалов.

Защита наружной поверхности обсадных колонн представляет более сложную задачу. Наиболее эффективной, особенно для старых скважин, действующих уже в течение многих лет, считается катодная защита. Важно, что ее можно осуществить, не останавливая работу скважин.

Существует много вариантов защиты металла обсадных колонн способом катодной поляризации. Один из них – защита скважин с применением подпочвенных и заглубленных анодных заземлителей. Этот способ прошел опытно-промышленную проверку в условиях нефтепромыслов. Для установки заглубленных заземлителей были использованы скважины глубиной 20–25 м, в которые опускались стальные трубы диаметром 146–168 мм. Такие заземлители имели значительно меньшее сопротивление растекания по сравнению с подпочвенными, что снижало выходное напряжение станции катодной защиты и мощность, расходуемую на поляризацию. При опытно-промышленной эксплуатации изменяли поляризующий ток и оценивали степень защищенности обсадных колонн скважин. Результаты этой работы показали, что при токе 8–10 А на наружной поверхности металла защищаемой колонны полностью отсутствуют анодные зоны. Проведенные исследования позволили рекомендовать метод катодной защиты для предотвращения коррозии действующего фонда скважин, подверженных особенно сильному разрушению вследствие внешней коррозии.

При выборе объектов для катодной защиты рекомендуется оценить для каждого из них необходимость проведения мероприятий по уменьшению скорости коррозии. Действительно, может быть и так, что продолжение эксплуатации подземного сооружения в течение

планируемого срока его работы при существующей интенсивности коррозионного процесса не будет приводить к большему утончению стенки, чем допустимо из соображений сохранения работоспособности в течение планируемого срока его работы. Очень наглядна формула, которой пользуются специалисты при определении необходимости защиты. По этой формуле находится значение  $B$  при известном планируемом периоде эксплуатации сооружения  $T$  (год), допустимом коррозионном изменении толщины стенки  $\sigma_0$  (мм) и скорости коррозии  $k$  (мм/год). Эти величины связаны так:

$$B = T - \sigma_0 / k.$$

Достаточно определить знак величины  $B$  для решения вопроса о необходимости защиты: если  $B > 0$ , защита необходима, если  $B < 0$ , сооружение может проработать весь планируемый срок и его работоспособность из-за коррозии не будет нарушена.

Оценку целесообразности применения электрохимической защиты промышленного оборудования производят на основе сопоставления затрат на электрохимическую защиту с затратами на ремонтные работы по ликвидации последствий коррозионных разрушений. По существу это означает, что производится сопоставление одной из статей прямых расходов на коррозию с затратами на защиту. Электрохимическая защита считается экономически целесообразной, если затраты на защиту меньше, чем расходы на ремонт защищаемого сооружения при выходе его из строя вследствие коррозии.

Электрохимическая защита магистральных нефтепроводов, газопроводов и продуктопроводов производится комбинированным способом: на участках трассы, обеспеченных источником электроэнергии, используют для защиты трубопровода станции катодной защиты, а на участках, где нет местных источников электроэнергии, устанавливают протекторы. На существующих магистральных трубопроводах почти половина участков обычно защищена протекторами.

Система электрохимической защиты с использованием сетевой катодной станции (например, типа КСС-1200, имеющей ток 100 А при напряжении 12 В) состоит из такой станции и вертикально установленных заземлителей, размещаемых по обе стороны трассы трубопровода с удалением на 250–400 м. По мере использования

заземлителей их переходное сопротивление увеличивается, что уменьшает ток, отдаваемый станцией. Для обеспечения заданного уровня защиты трубопровода количество катодных станций, установленных в одной точке, можно увеличить с подключением их для параллельной работы.

Опыт эксплуатации системы электрохимической защиты, осуществляемой по этой схеме, показал, что надежность ее функционирования зависит в значительной мере от качества изготовления заземлителей. Некачественное исполнение анодных заземлителей может снижать срок их использования. Подробнее с комплексом защитных мер и их эффективностью можно познакомиться на примере описания<sup>160</sup> коррозионного состояния конденсатопровода протяженностью 186 км, находящегося в эксплуатации с 1969 г. Труба из стали 17 ГС и 10Г2С1 (диаметр 529 мм, толщина стенки 7-9 мм) защищена от почвенной коррозии изоляционным покрытием (битумно-резиновая мастика, стеклохолст и частично полимерная пленка) и обеспечена катодной защитой (22 катодные станции). Внутренняя поверхность стали контактирует с газовым конденсатом (давление 3,5-4,0 МПа, скорость потока 0,5 м/с), в котором пластовая вода присутствует только в следовых количествах. Начиная с 1987 г. наблюдали сквозные повреждения металла, приводящие к разливу транспортируемой среды. Детальное обследование коррозионного состояния объекта, проведенное с использованием снаряда «Крот-500», зарегистрировало 2560 повреждений коррозионного происхождения. Исследователи констатировали, что свищи представляли собой конусообразной формы отверстия диаметром 2-7 мм. При этом внутренняя поверхность труб в окрестности повреждений покрыта плотным слоем продуктов коррозии.

Защита от коррозии при кислотной обработке скважин. Для повышения нефтеотдачи, увеличения приемистости скважин, для поддержания пластового давления применяют их кислотную обработку<sup>161</sup>. Кислотная обработка обеспечивает растворение породы, образующей призабойную зону скважины. Глубина проникновения используемого раствора зависит от его состава. В поисках более

---

<sup>160</sup> Газовая промышленность. 2004, №3, с.57.

<sup>161</sup> Известия вузов. Нефть и газ. 2004. №1, с.34.

эффективных растворов повышают концентрацию кислот, например, первоначально использовали соляную кислоту в 15%-ной концентрации, затем перешли на 28%-ную, и даже на смесь соляной кислоты с плавиковой. Этим достигается растворение не только карбонатных, но и силикатных составляющих пласта-коллектора. Смесь соляной и плавиковой кислот используют для разрушения глинистой корки, образующейся в трещинах и щелях призабойной зоны. Кроме упомянутых растворов, применяют и многие другие, например, растворы органических (муравьиной, уксусной) кислот, а также фосфорную, хлоруксусную или сульфокислоты. Обработка скважин такими растворами в большинстве случаев позволяет увеличить их продуктивность в несколько раз.

Однако при контакте с этими растворами оборудование скважин подвергается особенно значительной коррозии. Поэтому при подборе составов растворов для обработки скважин учитывают их агрессивность по отношению к металлу скважинного оборудования. Средством защиты от коррозии в этом случае является ингибирование. В качестве ингибирующих веществ в наибольшей степени эффективны мышьяковистокислый натрий, имидазолин, амин себаценовой кислоты, производные каменноугольной смолы, пиридиновые основания и др. Концентрация ингибиторов может достигать до 0,1-1,5% (вес.).

Защита нефтепромыслового оборудования от биологической коррозии. В практике эксплуатации месторождений нефти и газа имеются случаи, когда в продукте неожиданно появляется сероводород, тогда как ранее его не было. Было замечено, что с появлением сероводорода скорость коррозии оборудования нефтепромысла начинает возрастать, достигая необычно высоких значений. Например, обсадные трубы могут корродировать со скоростью до 5–8 мм/год. Установлено, что появление сероводорода в продукте скважин является признаком заражения нефтяных пластов сульфатредуцирующими бактериями, поскольку сероводород является продуктом их жизнедеятельности. Причиной такого заражения пластов, трубопроводов, резервуаров и другого оборудования промыслов является использование для заводнения пресных вод из водоемов, содержащих различные виды микроорганизмов.

Сульфатвосстанавливающие бактерии являются особенно опасными в коррозионных процессах. Коррозия под действием этих



бактерий протекает с образованием на поверхности железа отложений в виде темной корки и рыхлых бугорков. Состав их известен: это сульфиды, карбонаты, гидроксиды железа, включающие многочисленные колонии бактерий, которые особенно интенсивно развиваются под слоями продуктов коррозии. Это связано с тем, что сульфатвосстанавливающие бактерии относятся к анаэробным микроорганизмам, то есть существуют в обескислороженных средах.

Определенную роль в коррозионном процессе с участием сульфатвосстанавливающих бактерий играют концентрационные элементы, дающие разность потенциалов по причине разной концентрации окислителей в контактирующих с металлом растворах. Они могут возникать на поверхности корродирующего металла. При этом участки поверхности, к которым имеется доступ кислорода, являются катодными, а участки, покрытые продуктами растворения, где есть скопления колоний сульфатвосстанавливающих бактерий, являются анодными и разрушаются.

Увеличение скорости коррозии не является единственным неприятным результатом биологического заражения пластов. В результате выпадения сульфидов происходит закупорка пластов в призабойной зоне, а сероводород, попадая в нефть, изменяет качество продукции, усложняя ее переработку. Поэтому естественно большое внимание, которое уделяется борьбе с биокоррозией.

Для этого разработано много методов, связанных со стерилизацией вод, содержащих бактерии, подавлением их жизнедеятельности с помощью химических реагентов-бактерицидов. На некоторых нефтедобывающих предприятиях использовали для этих целей формалин. Кроме того, возможно использование для подавления деятельности сульфатвосстанавливающих бактерий высокоминерализованных пластовых вод определенного типа: периодически (через 9–10 мес.) рекомендуется закачивать в скважину минерализованную воду (180–188 г/л) в течение не менее трех суток.

Конечно, наиболее радикальным средством предотвращения биокоррозии является исключение попадания в пласты и в систему нефтепромыслового оборудования воды, зараженной бактериями. Для этого необходимо правильно выбирать источники водоснабжения и проводить подготовку воды в системе заводнения перед ее закачиванием в нагнетательные скважины.

## ***КОРРОЗИЯ БЛУЖДАЮЩИМИ ТОКАМИ И ЗАЩИТА ОТ НЕЕ***

Отмечена связь между увеличением сети линий электропередач, развитием электрифицированного транспорта, использованием различных энергоустановок и возникновением дополнительных проблем, связанных с коррозией подземных сооружений.

Существует много разных технических устройств, использующих электроэнергию, при работе которых электрический ток по тем или иным причинам проходит по земле, по морской или речной воде, по технологическим средам (например, в электролизных цехах в металлургических или химических производствах), с которыми находятся в контакте металлические сооружения. Поскольку электрическое сопротивление металлического сооружения обычно бывает меньше, чем земли или воды, электрический ток может проходить и через его элементы.

Токи, циркулирующие в коррозионной среде, называют блуждающими (или «токами утечки» - в электрохимических аппаратах), а коррозионный процесс, протекающий на поверхности металлического сооружения, – электрокоррозией или коррозией блуждающими токами.

Интенсивное разрушение металлических конструкций, подверженных действию блуждающих токов происходит на анодных участках. При этом скорость разрушения пропорциональна плотности тока. Катодные участки сооружения, через которое проходит блуждающий ток, не растворяются этим током, но на них могут происходить другие нежелательные явления, связанные с катодной реакцией, например излишнее подщелачивание, водородное охрупчивание металла, отслаивание изоляции на его поверхности и др.

Источниками блуждающих токов в земле чаще всего являются рельсовые пути магистральных и пригородных электрифицированных железных дорог, трамвая и метрополитена, линии электропередач постоянного тока (ЛЭП ПТ), работающие по схеме провод – земля и иногда, как это ни странно, станции катодной электрохимической защиты. Для судов и морских сооружений источниками блуждающих токов могут быть прибрежные железные дороги, трамвайные линии, линии электропередач постоянного тока, сварочные агрегаты и др.

Магистральные и пригородные электрифицированные на постоянном токе железные дороги, а также трамвайные линии в городах могут генерировать в трубопроводах в зависимости от продольного сопротивления рельсов и переходного сопротивления от рельсов к земле токи утечки, величина которых достигает сотен и даже тысяч ампер.

На двухпутных участках на территории России применяется параллельная работа тяговых подстанций на контактную сеть, или так называемая схема двухстороннего питания. Расстояние между подстанциями на магистральных дорогах составляет 20–25 км, на пригородных участках 10–12 км. На электрифицированных железных дорогах в качестве токопроводов для обратного тягового тока используются рельсовые пути, имеющие токопроводящие стыки. Утечки тока зависят от сопротивления стыков, которые могут существенно отличаться от переходного сопротивления между рельсами и землей. В это сопротивление в качестве составляющих входят сопротивления между подошвой рельсов и шпалами, между шпалами и балластом, а также сопротивления балласта и земляного полотна. На состояние этих элементов последовательной цепи сопротивлений утечки влияет множество факторов: загрязненность земель, рудой, металлической пылью, увлажненность, температура и др.

Опасность электрокоррозии подземного сооружения может быть охарактеризована плотностью тока, протекающего через поверхность сооружения, или потенциалом его относительно близкой и удаленной точек земли. Плотность тока считается прямым критерием опасности подземной электрокоррозии: зная ее, можно определить коррозионные потери. Но эта величина трудно измерима. Поэтому степень опасности влияния постоянных блуждающих токов на коррозию подземных стальных трубопроводов оценивается рядом критериев, сформированных с учетом значения потенциала корродирующего металла<sup>162</sup>, предусмотренных стандартами и другими нормативными документами<sup>163</sup>.

---

<sup>162</sup> Защита металлов, 2003, №2, с. 194.

<sup>163</sup> ГОСТ 9.602-89 ЕСЗКС. Сооружения подземные. Общие требования к защите от коррозии; ГОСТ Р 51164-98. Трубопроводы стальные магистральные. Общие

Основным направлением защиты подземных сооружений от электрокоррозии блуждающими токами является *секционирование*<sup>164</sup> и *электрический дренаж*. Сущность его состоит в исключении протекания тока через границу металлического сооружения с коррозионной средой в анодном направлении. С другой точки зрения, это означает исключение анодных значений потенциала «металлическая конструкция – земля». В практике используют несколько разновидностей дренажных устройств. Наиболее простым из них является прямой электродренаж, осуществляемый путем соединения подземного сооружения с рельсами при помощи электрического кабеля. При правильном выборе места присоединения дренажного кабеля вся поверхность подземной конструкции при протекании блуждающего тока становится катодной и перестает разрушаться. Самый простой дренаж может быть не всегда удобным. Так, если полярность блуждающего тока изменится, металлоконструкция будет поляризована анодно и поверхность ее начнет растворяться. Чтобы этого не случилось, в дренажную цепь между защищаемым подземным сооружением и рельсами электрифицированного транспорта включают диод (вентиль) для прохождения тока только в одном направлении, обеспечивающим катодную поляризацию конструкции. Для достижения регулируемой поляризации подземной конструкции независимо от блуждающего тока поляризованный дренаж дополняют регулируемым источником тока. Такое комбинированное устройство представляет собой *усиленный дренаж*.

Для защиты подземных сооружений от коррозии блуждающими токами применяют также более сложные поляризованные протекторные системы. В зависимости от требований, предъявляемых режимом поляризации, используют несколько схем подключения протекторов к защищаемому сооружению.

---

требования к защите от коррозии. М.: Транспортиздат, 1999. 124 с.; РД 153-39. 4-091-01. Инструкция по защите городских подземных трубопроводов от коррозии. М.: 2002, 202с.; Инструкция по защите городских подземных газопроводов от электрохимической коррозии. М.: Из-во Мин. коммунального хозяйства РСФСР. 1962, 202с.

<sup>164</sup> Защита металлов, 1984, №1, с.97.

Следующим этапом в развитии техники электрохимической защиты подземных сооружений от коррозии является использование накопительных устройств катодной защиты. Эти устройства аккумулируют энергию блуждающих токов, а затем расходуют ее для поляризации подземных сооружений, находящихся в опасных коррозионных условиях.

Для накопления энергии в устройствах такого типа применяют электрические конденсаторы или аккумуляторные батареи. Обычно в момент прохождения электротранспорта наблюдается изменение блуждающих токов. Если накопительное устройство включить между подземным сооружением и рельсом электротранспорта, то будет обеспечиваться дренаж блуждающего тока и одновременно аккумуляция его энергии в устройстве. В следующий промежуток времени устройство переключается на катодную защиту (поляризацию) подземного сооружения. Магистральные трубопроводы могут поражаться блуждающими токами линий электропередач постоянного тока в значительно больших масштабах, чем от электрифицированных железных дорог постоянного тока, особенно в тех случаях, когда эти линии работают по системе провод – земля. Хотя большинство действующих линий электропередач постоянного тока работает по биполярной схеме, через их заземлители может протекать ток небаланса, составляющий до 10% номинального тока, а при аварийном режиме – весь ток проходит через заземлители. Полностью безопасны в отношении генерирования блуждающих токов биполярные ЛЭП ПТ с возвратом тока по кабелю. На огромном пространстве между рабочими заземлителями ЛЭП ПТ могут находиться различные металлические подземные сооружения, которые способны пропускать через себя блуждающие токи. Особенно подвержены действию таких токов магистральные трубопроводы, расположенные в направлении линии, соединяющей географические точки расположения рабочих заземлителей ЛЭП ПТ. По мере удаления от заземлителей перепад потенциала в земле убывает (максимальное значение его по некоторым данным  $13 \text{ В/м}$ ), снижается и опасность усиления коррозии небольших подземных сооружений под действием блуждающих токов ЛЭП ПТ. В связи с этим место для размещения подземных заземлителей ЛЭП ПТ должно выбираться из соображений минимального влияния блуждающих токов на подземные сооружения.

Известны случаи, когда, учитывая «коррозиологические соображения», отказываются от использования схемы ЛЭП ПТ с возвратом тока по земле. Например, первоначально для ЛЭП ПТ через Ла-Манш между Великобританией и Францией предполагали использовать вариант с возвратом тока через землю, однако проведенные измерения показали, что на ближайших подземных трубопроводах значение потенциала трубопровод – земля превышает допустимый уровень. Поэтому было решено возврат тока ЛЭП ПТ осуществить кабелем, несмотря на большие затраты.

Особенностью катодной защиты, которая может быть основным видом защиты от блуждающих токов ЛЭП ПТ, является оснащённость специальными устройствами, позволяющими выбирать поляризующий ток в зависимости от направления токов, протекающих через рабочие заземления. Возможность смены направления тока через заземления связана с режимом работы потребителей и ЛЭП ПТ, ток небаланса может иметь оба направления. При аварийном режиме также возможны оба направления тока.

### ***ТЕХНОЛОГИИ ЗАЩИТЫ ОТ КОРРОЗИИ В СИСТЕМАХ ВОДОСНАБЖЕНИЯ***

В промышленности для технических нужд используется большое количество воды. Выросшие за последние десятилетия города и села также потребовали значительного увеличения объемов воды, необходимой для бытовых нужд. Надежность эксплуатации трубопроводов и оборудования, с которыми соприкасаются эти воды, во многом зависит от правильного решения коррозионных вопросов<sup>165</sup>.

Системы водоснабжения подвержены коррозии и с внутренней стороны и с наружной. Условия коррозии металла, соприкасающегося с водой, различаются довольно сильно в зависимости от назначения системы водоснабжения: для подачи питьевой или промышленной (технической) воды. В зависимости от назначения систем водоснабжения изменяется состав воды и способы ее обработки.

Наружная коррозия трубопроводов и другого оборудования систем водоснабжения также зависит от многих факторов:

---

<sup>165</sup> Рейзин Б.Л., Стрижевский И.В., Шевелева Ф.А. Коррозия и защита коммунальных водопроводов. М., «Стройиздат», 1979, 398с.

трубопроводы, например, могут находиться в грунте и подвергаться грунтовой (почвенной) коррозии, но могут располагаться и в специальных каналах, будучи закрепленными на их стенках или на опорах. Тогда они подвергаются наружной атмосферной коррозии. Трубопроводы чаще всего изготавливают из углеродистых сталей. Такие трубы экономичны, позволяют подавать воду под достаточным давлением, относительно легко поддаются ремонту. Самостоятельной коррозиологической проблемой является обеспечение устойчивости теплообменников, работающих с использованием морской <sup>166</sup> или речной воды<sup>167</sup>. При этом должны решаться задачи выбора подходящих материалов для изготовления труб, трубных досок и водных камер, методов защиты от коррозии (покрытия, катодная защита, хлорирование, периодическая очистка поверхности от осадков и биообрастаний).

Для борьбы с наружной коррозией применяют различные виды покрытий, но наиболее эффективно сочетание катодной защиты и защитных покрытий.

Самостоятельной коррозиологической проблемой является поведение крупных водоводов, предназначенных для подачи пресной воды на большие расстояния. Подробно описаны результаты исследования состояния внутренней поверхности водовода Астрахань-Мангышлак<sup>168</sup>, изготовленного из стали 17Г1С (протяженность ~ 1000 км, диаметр 1220 мм, толщина стенки 12-17 мм), находящегося в эксплуатации с декабря 1987 г. С апреля 1997 г. начата подача в товарную воду ингибитора KW2353 полифосфатного типа. Насосные станции расположены в точке волжского водозабора и на отметке 449 км. В этой точке происходит разрыв струи и подпитка воды кислородом. Исследования показали, что наибольшие разрушения приходятся на начальный участок (~50 км) трассы, на котором концентрация кислорода в воде составляет 7-10 мг/год. По мере снижения концентрации кислорода уменьшается и скорость коррозии металла, составляя 5-10 мкм/год при концентрации кислорода < 1-2

---

<sup>166</sup> Защита металлов, 1984, №5, с.684.

<sup>167</sup> Защита металлов, 1985, №6, с.967.

<sup>168</sup> Защита металлов, 2002, №6, с.660; Защита металлов, 2003, №2, с.188; Защита металлов, 2003, №1, с.5.

мг/л. Авторы исследования пришли к выводу, что наиболее эффективным средством противокоррозионной защиты стали при транспортировке слабоминерализованной речной воды является снижение концентрации растворенного кислорода. Было также сделано заключение о неэффективности примененного ингибитора и при выборе новых ингибиторов следует избегать таких, которые могут быть питательной средой для бактерий.

Остановимся коротко на некоторых вопросах защиты от внутренней коррозии в системах водоснабжения питьевой и хозяйственной горячей водой. Эти системы отличаются от систем промышленного водоснабжения тем, что воздействия на них ограничены санитарными нормами требований к воде.

О характере и причинах внутренней коррозии труб, контактирующих с водой, позволяют судить результаты многочисленных обследований трубопроводов для воды<sup>169</sup>. Осмотр их показал, что в трубах с толщиной стенки 4,5 мм обнаруживаются сквозные проржавления, которые могут возникать за 2–16 лет службы. Это экстремальные значения из массива наблюдений. Средние значения скорости коррозии для коммунального водоснабжения города обычно немного ниже. Причиной такого ускоренного разрушения труб является, в частности, то, что периоды длительного застоя в системе водоснабжения могут чередоваться со сравнительно короткими периодами водоразбора. При таком режиме работы трубопроводов накапливающиеся и удерживающиеся продукты коррозии приводят к локальному поражению труб. Радикальным средством уменьшения скорости коррозии считается использование защитных покрытий или разработка такой схемы водоснабжения, при которой вода непрерывно циркулирует по трубопроводу.

Застой воды в трубах, малый уровень водоразбора иногда бывают причинами развития биокоррозии в трубопроводах. Такие случаи наблюдались в некоторых системах водоснабжения и характеризовались также повышенной скоростью разрушения труб.

В тех случаях, когда для водопроводных систем применяют свинцовые трубы, в результате их коррозии (по зарубежным данным)

---

<sup>169</sup> Балабан-Ирменин Ю.В. и др. Защита от внутренней коррозии трубопроводов водяных тепловых сетей. М.: Энергоатомиздат, 1999, 245 с.



концентрация свинца в питьевой воде в несколько раз превышает норму. Вред повышенного содержания свинца для организма человека хорошо известен<sup>170</sup>. Для борьбы с этим считается достаточным повышение  $pH$  до 7,8–8,5 с помощью добавки щелочи в воду. Другая коррозионная проблема, с которой сталкиваются при водоподготовке, – постоянное увеличение концентрации хлорида натрия (поваренной соли) в воде, обусловленное смывом с дорог, которые в период возможного обледенения посыпаются большим количеством соли.

Обследование коррозионного состояния водопроводов показывает также, что коррозионные поражения их находятся в сильной зависимости от химического состава питьевой воды. Главной причиной коррозии является низкое значение  $pH$  (6,4–7,2), обусловленное высоким содержанием углекислоты и кислорода (10–11 мг/л зимой и 8–9 мг/л летом), низким содержанием ионов кальция (14 мг/л). Для уменьшения агрессивности питьевой воды в нее добавляется известь для поддержания  $pH$  8,1–8,4, что обеспечивает образование защитной карбонатной пленки на поверхности металла.

Обработка питьевой воды ингибиторами коррозии и накипеобразования производится при условии соблюдения санитарных требований к качеству и вкусу воды. Наиболее распространенными ингибиторами для этих целей являются полифосфаты, фосфат цинка, силикаты. Ингибиторы коррозии обеспечивают уменьшение скорости коррозии металла за счет образования и поддержания защитных пленок на поверхности, а ингибиторы накипеобразования предотвращают оседание на поверхность трубопроводов накипеобразователей, удерживая их в растворенном состоянии. При пониженном содержании в воде кислорода (1,5–2 мг/л) в среднеминерализованной водопроводной воде достичь подавления коррозии Ст.2 с помощью смеси замедлителей коррозии, включающей (мг/л): тринатрийфосфат натрия – 0,5, гексаметафосфат натрия –12 и силикат натрия–10, удастся, если обработку воды производить непрерывно во время эксплуатации

---

<sup>170</sup> Например, недавно установлено, что токсикация  $Pb$  является причиной агрессивного поведения школьников и снижения их способности к обучению, длительная токсикация организма  $Pb$  способствует развитию атеросклероза. Основным источником  $Pb$  в воде – из сплавов, используемых при соединении водопроводных труб. Содержание  $Pb$  в хлорированной воде больше, чем в нехлорированной, так как  $HClO$  является окислителем  $Pb$ . (Соросовский образовательный журнал, 1998, № 9, с.46).

трубопровода. Но уже через две недели дозировку ингибитора можно уменьшить втрое<sup>171</sup>.

Разрушение трубопроводов центрального отопления и горячего водоснабжения происходит под действием многих факторов. Основными из них являются содержание кислорода и углекислоты, а также растворенных солей. Кроме того, следует учитывать влияние температуры и скорости потока<sup>172</sup>. Для изготовления водопроводных систем горячего водоснабжения и центрального отопления применяют нелегированную сталь, сталь с горячим цинковым покрытием, а также реже более дорогие материалы: металлопласт, нержавеющие хромистые и хромоникелевые стали или медные сплавы.

Вопросы защиты систем теплоснабжения от внутренней коррозии и улучшения качества воды, используемой для горячего водоснабжения, требуют много внимания, особенно в больших городах. На основе опыта городов, где системы теплоснабжения работают на высокоагрессивной речной воде, сделан вывод, что эффективная защита от коррозии может быть обеспечена, если повышать глубину термической деаэрации воды, проводить силикатную обработку подпиточной воды на тракте деаэратора, применять гидропневмопромывку и дезинфекцию новых участков теплосети и новых отопительных систем после их монтажа или капитального ремонта, применять полный залив систем отопления и горячего водоснабжения деаэрированной водой в зимний и летний периоды.

Вследствие коррозии водопроводных систем может происходить загрязнение воды продуктами коррозионных процессов. В некоторых водопроводных системах отмечалось присутствие кадмия и свинца, которые могли попадать в воду из паяных деталей, цинка, входящего в состав латуни, из которой изготавливаются некоторые детали арматуры. В воде иногда обнаруживают также ионы меди, являющиеся продуктами коррозии смесителей, изготовленных из бронзы.

Наряду с коррозией стальных труб в системах горячего и холодного водоснабжения наблюдается коррозия латунных элементов кранов. Известны результаты двухлетних испытаний в системах

---

<sup>171</sup> Защита металлов, 1977, №3, с.331.

<sup>172</sup> Защита металлов, 1976, т.6, с.672.

городского водоснабжения 11 городов США запорных стержней кранов, изготовленных из литейных и деформируемых двухфазных латуней, в том числе легированных добавками мышьяка и фосфора. Было установлено, что легирование латуни мышьяком является эффективным способом защиты металла от обесцинкивания в горячей и холодной воде, в то время как фосфор предотвращает обесцинкивание только в холодной воде. Интересно, что избирательная коррозия латуней наблюдалась только на стержнях кранов, частично или полностью открытых, стержни закрытых кранов не имели признаков обесцинкивания.

Для борьбы с коррозией и предотвращения выпадения осадка в системах горячего водоснабжения и пароснабжения иногда вместо умягчения воды применяют некоторые полиамиды с высокой молекулярной массой. Адсорбция этих веществ на поверхности металла предотвращает не только коррозию, но и фиксацию частиц осадка на поверхности.

В водных системах теплоснабжения важную роль играет микробная коррозия, которая является следствием метаболической активности микроорганизмов на поверхности металла трубопроводных линий и водоводов. Адгезия бактерий к поверхностям является причиной образования наростов бактериальных колоний, формирующих *био пленки*, в которых могут сосуществовать аэробные и анаэробные бактерии. Сульфатредуцирующие среди них наиболее распространены. Они вызывают преимущественно питтинговую коррозию, а продуктом коррозии являются сульфиды железа, а также инициируют щелевую коррозию. Образующиеся био пленки снижают теплопередачу, увеличивают гидравлическое сопротивление трубопроводов. Популяции бактерий многообразны вследствие их приспособляемости к условиям питания. Из возвратного конденсата оборотной воды выделены сульфатредуцирующие (*Desulfovibrio desulfuricans*) и аэробные бактерии (*Bacillus megaterium*); из продуктов коррозии медных трубопроводов выделены бактерии видов *Agrobacterium*, *Enterobacter*, *Pseudomonas* и др.<sup>173</sup>.

Для выбора оптимального варианта защиты от коррозии систем центрального отопления и горячего водоснабжения приходится

---

<sup>173</sup> Защита металлов, 2003, №1, с.94.

проводить сложные расчеты. Поэтому в антикоррозионных центрах используют для этих целей специальные компьютерные программы, что свидетельствует о высокой степени разработанности проблемы.

\* \* \*

*Итак, читатель имел возможность очень бегло познакомиться с тем, что такое коррозия, с ее видами, приемами оценки ущерба, который она наносит хозяйству, некоторыми технологиями защиты от коррозии, разработанными учеными и практиками.*

*Защита от коррозии является одной из важных современных научно-технических проблем. Участие в ее решении – большая честь для каждого, кто в какой-то мере соприкасается в своей работе с металлами. Но чтобы такое участие было эффективным, нужно больше знать об этой области науки и техники. Разумеется, эта небольшая книжка – только элементарное введение в многогранную проблему коррозии и защиты металлов. Более подробное изложение можно найти в специализированных изданиях, научных и технических журналах. Чтобы облегчить эту работу, во многих местах текста приведены ссылки на первоисточники, содержащие более подробную информацию. Можно также использовать Интернет. Для этого нужно зайти, например, на какую-либо «поисковую машину», и, выбрав подходящие ключевые слова (некоторые из них стали читателю известны и из этой книжки), погрузиться в широчайшее информационное поле.*

*В заключение мне хотелось бы обратить внимание на то, что если читатель нашел эту маленькую книжку полезной для себя, благодарить он может не только автора текста, но и его добровольных помощников – Андрееву Людмилу Петровну, Гильманина Гадына Гаяновича, внимательно прочитавших рукопись и указавших на недочеты, а также студентов-электрохимиков: Константина Зотеева, Дмитрия Мамаева и других, сделавших по моей просьбе часть рисунков.*

---

**Илья Николаевич Андреев Введение в коррозиологию.**  
**Издание книги осуществлено при поддержке ООО НПП «ОСОРД»**

---

Издательство Казанского государственного технологического университета

---

Отпечатано с готового оригинал-макета  
в типографии Издательского Центра КГУ.  
420008, Казань, ул. Университетская, 17  
Тел. 38-05-96, заказ № 7/45, тираж 200